ORSAY
SERIE A
Nº D'ORDRE :
1166

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILLES DAVIET

SUJET : *ETUDE DES POTENTIELS D'APPARITION D'IONS ET DES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION DE MOLECULES POLYATOMIQUES PAR IMPACTS ELECTRONIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE*
Application à l'azote, au méthane, au silane et à la phosphine

Soutenue le 30 Juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM. J.-L. DELCROIX *Président*

J. DURUP
J. PERESSE
M. BARAT
H. RICO
Examinateurs

RSAY
ERIE A
l° D'ORDRE :
1166

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GILLES DAVIET

SUJET : *ETUDE DES POTENTIELS D'APPARITION D'IONS ET DES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION DE MOLECULES POLYATOMIQUES PAR IMPACTS ELECTRONIQUES EN SPECTROMETRIE DE MASSE*

Application à l'azote, au méthane, au silane et à la phosphine

Soutenue le 30 Juin 1973, devant la Commission d'Examen

MM. J.-L. DELCROIX *Président*

J. DURUP
J. PERESSE
M. BARAT
H. RICO
Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme

A mon fils

En hommage à leur patiente

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544720_0017

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais * *au CENTRE DE RECHERCHE CLAUDE-DELORME de la Société L'AIR LIQUIDE.*

Je prie la Direction Générale de la Société L'AIR LIQUIDE et Monsieur FLORIO, Directeur du CENTRE DE RECHERCHE CLAUDE-DELORME, de bien vouloir trouver ici, le témoignage de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Monsieur DELCROIX, Professeur à l'Université de PARIS XI (Centre d'ORSAY), Directeur Scientifique de la D.R.M.E., a inspiré ce travail et m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je prie Monsieur DELCROIX, de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur PERESSE, Professeur à la Faculté des Sciences de BREST, qui a dirigé ce travail et qui m'a fait bénéficier de son appui constant tout au long de mes recherches.

Monsieur DURUP, Professeur à l'Université de PARIS XI et Monsieur BARAT, Chargés de Recherches au C.N.R.S. me font l'honneur de participer à ce jury; je les prie de trouver ici l'expression de mes remerciements.

Monsieur RICO, Chef du Service Analyses Gaz Purs et Produits Chimiques a encouragé cette recherche et m'a fait bénéficier de son appui; je l'en remercie vivement.

* *Contrat D.R.M.E. n° 70 34 051 00 480 75 01*

Je tiens à remercier Monsieur DENNERY, Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Directeur de Recherches au CENTRE CLAUDE-DELORME, pour les fructueux conseils qu'il m'a donnés au cours de cette recherche.

Que Monsieur SAUTY, ainsi que tous les membres du Service Etude et Production des Gaz, trouvent ici mes remerciements, en particulier Monsieur GELOT, pour la réalisation de nombreux dispositifs expérimentaux.

Madame DELB et Madame LEFEVRE ont contribué avec beaucoup de compétence et de gentillesse à la présentation matérielle de ce Mémoire. Je les en remercie.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
I - DETERMINATION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS DANS UNE SOURCE D'IONS	5
1 - Détermination de l'énergie des électrons par calage sur des potentiels d'apparition d'ions connus	5
1.1 - Méthode de SMITH	6
1.2 - Méthode de WARREN et MAC DOWELL	6
1.3 - Méthode de HONIG	6
1.4 - Intérêt et limite de ces méthodes	11
2 - Détermination de l'énergie des électrons par calcul du champ et du potentiel électriques en tout point de la source d'ions utilisée	13
2.1 - Répartition de l'énergie des électrons à la sortie du canon	13
2.2 - Influence des potentiels de l'optique ionique sur l'énergie des électrons	23
2.2.1 - Etude des lignes de flux et des équipotentiels dans l'optique ionique	25
2.2.2 - Influence sur l'énergie des électrons de la non équipotentialité du volume d'ionisation	40
2.2.3 - Vérification expérimentale	45
II - DETERMINATION DU FACTEUR DE COLLECTION DU SPECTROMETRE DE MASSE	49
1 - Calcul de la trajectoire des ions	49
1.1 - Calcul de la trajectoire des ions dans la source	49
1.2 - Calcul de la trajectoire des ions dans l'analyseur magnétique	57
2 - Calcul du facteur d'extraction de la source	57
2.1 - Calcul du facteur d'extraction des ions formés sous énergie cinétique	57
2.2 - Calcul du facteur d'extraction Cas des ions formés avec une certaine énergie cinétique	58
3 - Calcul du facteur de transmission de l'analyseur magnétique	62
3.1 - Calcul du facteur de transmission des ions formés sans énergie cinétique	63
3.2 - Calcul du facteur de transmission des ions formés avec énergie cinétique	64
4 - Vérification expérimentale	66

.../...

Pages

III - DETERMINATION DES POTENTIELS D'APPARITION D'IONS ET DES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION 73

1 - Les gaz 73

1.1 - Les corps purs 73
1.2 - Les mélanges 77

2 - Le dispositif expérimental 78

2.1 - Le spectromètre de masse 78
2.2 - Le système d'introduction de gaz 81
2.3 - Le groupe de pompage 83

3 - Résultats expérimentaux 84

3.1 - Mode opératoire 84
3.2 - Détermination des potentiels d'apparition d'ions 87
3.3 - Détermination des sections efficaces d'ionisation 118

CONCLUSION 125

BIBLIOGRAPHIE 129

ANNEXE MATHEMATIQUE 131

-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION

La mesure des sections efficaces d'ionisation des molécules par impact électronique s'effectue généralement en deux étapes :

a) Mesure de la section efficace globale d'ionisation,

b) Mesure, à l'aide d'un spectromètre de masse, des hauteurs relatives des pics dues à l'ionisation simple et aux ionisations multiples et, dans le cas des molécules polyatomiques, mesure des hauteurs relatives des divers pics dus aux ions fragments. Pour obtenir les sections efficaces d'ionisation de chacun des fragments et des ions simples et multiples, on norme la somme des hauteurs des pics par la section efficace totale d'ionisation.

Les déterminations les plus précises des sections efficaces totales d'ionisations ont été effectuées à partir de la méthode de JONES (réf. 46) qui a permis les mesures classiques de SMITH (réf. 47) et de TATE et SMITH (réf. 48). Ces mesures ont été reprises avec quelques perfectionnements par RAPP ENGLANDER et GOLDEN (réf. 20). A la même époque, M.J. PERESSE met au point un dispositif original de mesures globales de sections efficaces qui permet de limiter le nombre d'électrons diffusé atteignant la plaque collectrice d'ions (réf. 30). Les résultats obtenus avec ce nouveau montage sont en bon accord avec ceux de SMITH.

Les mesures des sections efficaces d'ionisation des fragments (normées sur la section efficace d'ionisation totale) à l'aide d'un spectromètre de masse sont beaucoup plus délicates. En effet, pour que la mesure soit sûre, il convient de bien connaître les relations qui existent entre les paramètres de source d'ions (densité du faisceau d'électrons, énergie des électrons, tensions aux électrodes) et, d'une part l'énergie réelle des électrons, d'autre part le facteur de collection d'ions du spectromètre de masse. Le facteur de collection

.../...

est par ailleurs variable en fonction de l'énergie cinétique des ions au moment de leur formation.

La majorité des auteurs utilisant un spectromètre de masse ont essayé de se placer dans des zones de fonctionnement de sources où le facteur de collection d'ions était sensé varier peu en fonction :

- de l'énergie des électrons
- de la masse et de l'énergie cinétique des divers fragments de la molécule étudiée

et telle que l'énergie des électrons correspondent effectivement à la mesure de leur tension d'accélération.

L'inconvénient de telles méthodes est qu'il est difficile d'évaluer l'erreur systématique commise avec ces hypothèses surtout quand il s'agit d'ions formés avec une certaine énergie cinétique. En effet, comme on a pu le montrer (réf. 34 - 35), l'énergie cinétique moyenne des ions fragments est une fonction croissante de l'énergie des électrons ionisants. De ce fait, la trajectoire des ions et par suite, le facteur de collection, varient avec l'énergie des électrons d'une manière qu'il n'est généralement pas possible d'estimer, quel que soit le règlage de source.

Aussi, pour notre étude, avons-nous adopté la position inverse.

Sachant que le facteur de collection d'ions et l'énergie réelle des électrons dans le faisceau d'un spectromètre de masse dépendent :

- de l'énergie cinétique des électrons,
- de la tension d'accélération des ions et des électrons,
- des divers potentiels de source tels que le potentiel de repousseur d'ions,
- des divers champs magnétiques,

nous calculons a priori l'énergie des électrons et le facteur de collections en fonction des paramètres de sources et de la nature des ions formés (masse, charge, énergie cinétique).

La méthode consiste à calculer les équipotentielles et lignes de champs en fonction des paramètres de sources. Ce calcul permet de déterminer :

- la trajectoire des électrons, la répartition de leur énergie dans le faisceau et la forme de celui-ci,
- la trajectoire des ions dans le spectromètre de masse (source et analyseur de masse), l'ensemble des trajectoires permettant de calculer le facteur de collection d'ions pour le point de fonctionnement choisi.

Pour vérifier la validité de ces calculs, nous utilisons les gaz rares dont les potentiels d'apparition d'ions et les sections efficaces d'ionisation sont bien connus (réf. 20).

Les calculs ont été effectués sur une source d'ions de MS 10 A.E.I. dont les caractéristiques sont telles que l'énergie moyenne des électrons dans le faisceau et le facteur de collection sont très sensibles aux variations du point de fonctionnement de la source d'ions.

Nous avons ensuite mesuré les sections efficaces d'ionisation et les potentiels d'apparition d'ions de l'azote, du méthane, de silane et de la phosphine.

Le montage expérimental a été effectué en fonction des gaz dangereux que nous voulions étudier (silane, phosphine et autres hydrures métalliques) qui sont pyrophoriques, ou/et extrêmement toxiques ou/et corrosifs.

I - DETERMINATION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS DANS UNE SOURCE D'IONS -

La détermination de l'énergie des électrons dans une source d'ions est délicate. En effet, cette énergie ne dépend pas seulement de la tension d'accélération des électrons mais aussi :

- de la température de la cathode,
- du travail d'extraction,
- du flux électronique,
- des potentiels appliqués aux électrodes de la source d'ions.

La détermination de l'énergie des électrons peut se faire :

- par mesure directe,
- par étalonnage sur des valeurs connues,
- par calcul du potentiel en tout point de la source d'ions en fonction de ces paramètres (potentiel appliqué aux plaques, caractéristiques du canon à électrons, intensité du faisceau d'électrons, champ mégnétique).

De toutes ces méthodes, celles de mesure directe sont de loin préférables, en principe. Mais, pour que la mesure soit précise, elles nécessitent un matériel fin et délicat, incompatible avec les propriétés chimiques des gaz que nous avons étudiés. Aussi, n'examinerons-nous que les deux autres méthodes.

1 - DETERMINATION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS PAR CALAGE SUR DES POTENTIELS D'APPARITION D'IONS CONNUS -

Il s'agit de comparer le potentiel d'apparition d'ions d'une molécule dont on connait l'énergie d'ionisation avec le potentiel d'apparition d'ions de la molécule dont on cherche à déterminer l'énergie d'ionisation.

.../...

La plupart de ces méthodes sont basées sur le fait que le début des courbes d'efficacité d'ionisation, en fonction de l'énergie des électrons, peut être représenté par une exponentielle puis par une droite.

1.1 - Méthode de SMITH

C'est la méthode (réf. 1) la plus ancienne et la moins précise.

Elle consiste à extrapoler les parties rectilignes des courbes d'efficacité d'ionisation du gaz étudié et du gaz de calibrage jusqu'à l'axe des abscisses (fig. 1.1). La différence entre ces deux points est prise comme différence entre les potentiels d'ionisation.

1.2 - Méthode de WARREN et MACDOWELL

C'est une méthode dérivée de la précédente mais plus précise (Réf. 2,3).

Après avoir déterminé les courbes d'ionisation des gaz connus et inconnus (introduits simultanément), on normalise les deux courbes en modifiant l'échelle des ordonnées de l'une d'elles (affinité) de telle sorte que leurs parties rectilignes soient parallèles.

On trace ensuite le graphe donnant le courant ionique en fonction de la différence d'abscisses entre les deux courbes et on extrapole à courant ionique nul. L'abscisse obtenue représente la différence entre les potentiels d'ionisation des deux ions.

1.3 - Méthode de HONIG

Cette méthode est basée sur le fait que le début des courbes d'ionisation peut être représenté par une exponentielle (Réf. 4, 5, 6, 7, 8).

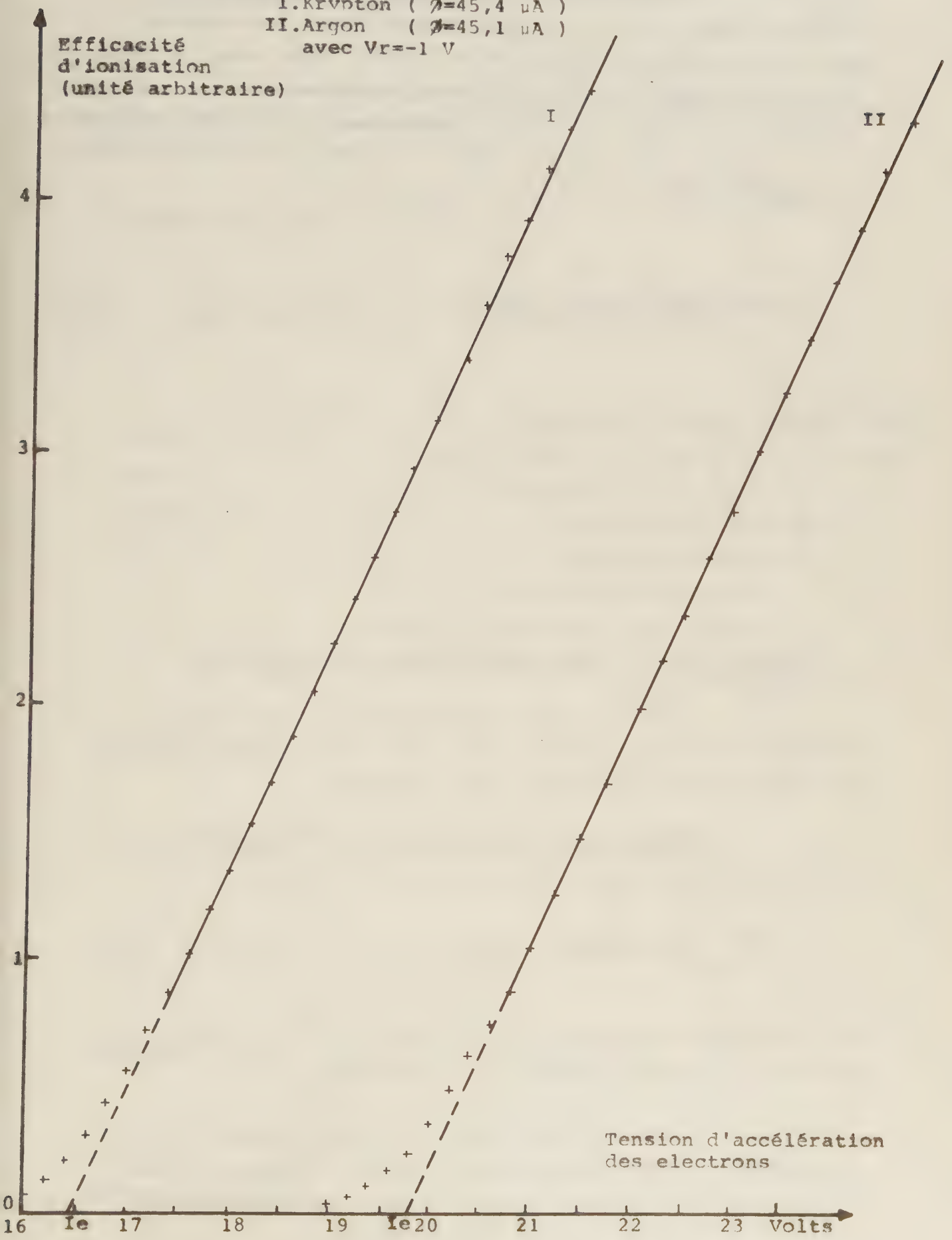
.../...

Figure 1-1. Courbes d'éfficacité d'ionisation en fonction de la tension d'accélération des électrons

I. Krypton ($\emptyset$=45,4 µA)

II. Argon ($\emptyset$=45,1 µA)

avec Vr=-1 V



On sait que la distribution d'énergie des électrons émis par le filament chauffé peut être décrite par une expression exponentielle. HONIG relie cette distribution à la courbe d'efficacité d'ionisation. Supposons que tous les électrons d'énergie cinétique U supérieure au travail de sortie $W-\eta$ sont extraits du filament. Le nombre d'électrons émis par seconde est :

$$dNe=\frac{4.\pi.m.A}{h^3}.U.\exp\ -\frac{W-\eta+U}{kT}\ dU \qquad (1-1)$$

où :

m = masse de l'électron
A = aire de la surface émissive
h = constante de PLANCK
W = fonction travail
η = limite de FERMI
k = constante de BOLTZMANN
T = température absolue du filament
Pa= potentiel d'apparition d'ion.

Les électrons sont accélérés : leur énergie cinétique au moment du choc est : E = U + V (1.2) V étant le potentiel d'accélération des électrons.

Le nombre d'ions produits par seconde par le faisceau électronique est donné par la relation :

$$Ni=\int_{U=0}^{\infty} Ne(U).p(E).dU \qquad (1-3)$$

où p (E) est la probabilité pour qu'un électron d'énergie E produise un ion qui atteigne le collecteur.

La forme exacte du p (E) est inconnue et si l'électron incident possède une énergie I pour provoquer l'ionisation on suppose que p (E) est proportionnelle au carré de l'excès d'énergie (Réf. 8-9).soit :

.../...

$$p(E)=U \quad \text{pour } E<Pa$$
$$p(E)=C_1(E-I)^2 \quad \text{pour } E>Pa \qquad (1-4)$$

La constante C_1 dépend de l'appareil et de la concentration des molécules.

En substituant (1,1), (3,2) et (3,4) dans l'équation (3,3), on obtient :

$$Ni=\frac{4.\pi.m.A.C_1}{h^3}\cdot\int_{U=0}^{\infty} U(U+V-I)^2\cdot\exp\left[-\frac{W-\eta+U}{kT}\right]dU$$

Lorsque V est inférieure à I, seuls les électrons d'énergie U > I - V pourront fragmenter la molécule. Le calcul donne :

Si $V \geq I$:

$$Ni=\frac{4\cdot\pi\cdot m\cdot A\cdot C_1}{h^3}k^2T^2(6k^2T^2+4kT(V-I)+(V-I)^2)\exp\left[-\frac{W-\eta}{kT}\right] \qquad (1-5)$$

Si $V \leq I$:

$$Ni=\frac{4\cdot\pi\cdot m\cdot A\cdot C_1}{h}\ 2k^2T^2(3kT+I-V)\ \exp\left[-\frac{W-\eta+I-V}{kT}\right] \qquad (1-6)$$

Si le filament est porté à 2000°K nous aurons :

$$kT=2000\cdot 0,86.10^{-14}$$
$$=0,172 \text{ eV}$$

et pour

$$V-I=1 \text{ eV}$$

le terme $2k^3T^3(3kt+I-V)$ sera négligeable devant $\exp\left[-\frac{I-V}{kT}\right]$

.../...

Nous pouvons écrire :

$$Ni = K_1 \exp\left[-\frac{I-V}{kT}\right]$$

soit :

$$Ln(Ni) = Ln(K_1) - \frac{I-V}{kT}$$

où K_1 est une constante pour un filament à une température donnée. Si on porte le logarithme des intensités des courants ioniques en fonction de l'énergie d'accélération des électrons on retrouve cette section rectiligne de pente :

$$\frac{d(Ln(Ni))}{dV} = \frac{1}{kT}$$

Calculons la pente de la courbe précédente lorsque :
V = I, à l'aide de l'équation (1,6)

$$Ni = K_2 (3kT + I - V) \exp\left[-\frac{I-V}{kT}\right]$$

$$Ln(Ni) = Ln(K_2) - \frac{I-V}{kT} + Ln(3kT + i - V)$$

$$\frac{d(Ln(Ni))}{dV} = \frac{1}{kT} - \frac{1}{3kT + I - V}$$

$$\left[\frac{d(Ln(Ni))}{dV}\right]_{V=I} = \frac{2}{3kT}$$

Le calcul à partir de l'équation (1-5) conduit évidemment au même résultat.

L'énergie d'ionisation peut donc être calculée en déterminant le point de la courbe semi-logarithmique où la pente est égale aux deux-tiers de la pente de la section droite. D'après HONIG, cette méthode évite l'emploi d'un gaz de calibrage mais d'autres chercheurs (réf. 5, 6, 7, 8) l'estiment tout de même nécessaire à cause principalement des potentiels de contact.

.../...

1.4 - Intérët et limite de ces méthodes

Ces méthodes présentent l'avantage d'être relativement simples et de donner des résultats compatibles avec le domaine des précisions de 0,1 volt des appareillages qui ont permis de les mettre au point. Néanmoins, leur utilisation nécessite un certain nombre de conditions qui sont rarement réunies dans les faits. Il faut :

- que les paramètres de source d'ions restent inchangés lorsque l'on passe de l'étude du gaz de référence à celle du gaz inconnu. Cette condition exclut entre autres, l'usage de spectromètre de masse à champ magnétique constant, la tension variable (avec m/e) d'accélération des ions perturbant l'énergie des électrons.

- que la répartition des électrons dans le faisceau soit uniquement due à la distribution maxwellienne des vitesses thermiques et non à des potentiels supplémentaires tels que le potentiel de repousseur (méthode de HONIG).

- que la partie exponentielle de toutes les courbes d'efficacité d'ionisation ont la même importance (méthode de SMITH).

- qu'il n'y ait pas d'interférences isotopiques entre la molécule étudiée et celle de référence.

De plus, ces méthodes ne sont applicables que pour la détermination de l'énergie des électrons lors de l'apparition d'ions mais sont inutilisables lors des mesures de sections efficaces d'ionisation.

A titre d'exemple, nous avons étudié le potentiel d'apparition d'ion du krypton que nous supposions inconnu en le comparant à celle de l'argon, notre spectromètre de masse étant à champ magnétique constant. De plus, nous savions que l'énergie des électrons était perturbée par les potentiels de source.

.../...

Les courbes I et II de la figure 1-1 montrent l'évolution du signal d'ionisation en fonction de l'énergie d'ionisation.

Résultats

- par la méthode de SMITH

l'extrapolation linéaire de la partie droite de la courbe d'efficacité d'ionisation de l'argon est de : 19,82 volts, celle pour le krypton est de 16,45 volts, soit une différence de -3,37 cV le potentiel d'apparition d'ion du krypton serait :

P.A kr = 15,76 -3,37
= 12,39 volts

au lieu de 14,00 volts, valeur solidement établie.

Par la méthode de WARREN, l'extrapolation à courant d'ions nul donne, tous calculs faits $\Delta V = -3,25$.

soit : P.A kr = 15,76 -3,25
= 12,51 volts.

Les calculs suivant la méthode de HONIG conduisent à :

P.A Ar = 18,25 V
P.A kry= 16,15 V

Quelle que soit la méthode utilisée, les résultats obtenus sont très différents des potentiels réels d'apparition d'ions. Ces méthodes étant censées supprimer les potentiels dits de contact, il est aisé de voir que l'effet observé provient des modifications des conditions de source suivant le corps étudié. Dans notre cas, il s'agit essentiellement de la variation du potentiel d'accélération des ions.

.../...

2 - DETERMINATION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS PAR CALCUL DU CHAMP ET DU POTENTIEL ELECTRIQUES EN TOUT POINT DE LA SOURCE D'IONS UTILISEE -

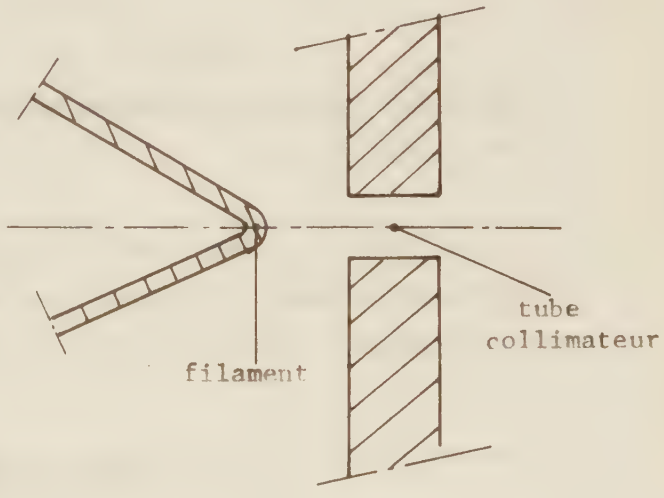
Nous ne reviendrons pas sur la description détaillée de la source d'ions largement décrite par ailleurs (réf. 10).

Nous rappellerons ses caractéristiques principales au fur et à mesure des besoins.

2.1 - Répartition de l'énergie des électrons à la sortie du canon.

Le canon à électrons est formé d'un filament en épingle de 2/10 de millimètre de diamètre, et d'un tube placé à 1 mm du filament, destiné à collimater les électrons afin que le faisceau soit homogène et cylindrique.

Le filament, devant fonctionner dans des conditions difficiles du fait des propriétés chimiques des gaz étudiés, a été choisi en Rhénium. La température de fonctionnement est élevée et il est nécessaire de la déterminer en fonction du flux d'électrons et de leur tension d'accélération. Il sera alors possible de déterminer l'influence de la température :



- sur l'énergie moyenne des électrons,
- sur la définition spatiale du faisceau.

.../...

A la sortie du collimateur, les électrons sont libres dans le volume d'ionisation et il est nécessaire de savoir dans quelle mesure il y a conservation des propriétés géométriques du faisceau et de l'énergie des électrons.

2.1.1 - Conditions d'émission du filament

Si l'on considère un électron en mouvement dans un champ électrique ou/et magnétique, le nombre d'électrons dans un volume de $dx.dy.dz$, dont le centre est un électron ayant des vitesses différant de $d\dot{x}.d\dot{y}.d\dot{z}$ de la vitesse instantanée $\dot{x}.\dot{y}.\dot{z}$ de l'électron, est constant (théorème de LIOUVILLE). Ce théorème s'écrit encore :

$$\dot{x}.\dot{y}.\dot{z}.d\dot{x}.d\dot{y}.d\dot{z} = Cte$$

et définit l'espace de phase.

Nous pouvons étendre ce théorème à une densité élémentaire de charges en supposant que le champ dans lequel elle évolue est indépendant du temps.

C'est le cas de notre appareillage, à condition de négliger les fluctuations du champ dues à la nature discrète des électrons.

Avec cette hypothèse et, en supposant que la distribution des vitesses des électrons est maxwellienne, la répartition des charges dans l'espace des phases est :

$$dq = K.\exp-(u-\phi).du_x.du_y.du_z.dx.dy.dz$$

où K est une constante.

$$u^2 = u_x^2+u_y^2+u_z^2$$

$$\text{avec } u_i = v_i\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \quad (i=x,y,z)$$

$$\phi = \frac{eV}{kT}$$

.../...

V étant le potentiel de dq par rapport à la cathode

Les électrons quittent la cathode avec une vitesse

$$u^2 - \phi = u_0^2$$

La densité de charge $d\rho$, dans un volume dv de l'espace à 3 dimensions, composé d'électrons ayant des vitesses s'écartant de du_x, du_y, du_z de la vitesse moyenne u

$$d\rho = \frac{dq}{dx.dy.dz}$$

$$d\rho = K.\exp-(u^2-\phi).du_x.du_y.du_z$$

Si z est la direction du faisceau, la densité de courant dans cette direction est :

$$dj = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} u_z.K.\exp-(u^2-\phi).du_x.du_y.du_z \quad (2.1)$$

On détermine K en supposant que le flux par unité de temps est j_0 quand $\phi = 0$ et en intégrant de $-\infty$ à $+\infty$ pour u_x et u_y et de 0 à ∞ pour u_z

$$dj = \frac{2}{\pi}.j_0.u_z.\exp-(u^2-\phi).du_x du_y du_z$$

En coordonnées sphériques :

$$u^2 = u_x^2+u_y^2+u_z^2$$

$$u_z = \cos(\alpha)$$

où α est l'angle que fait la trajectoire de l'électron au départ de la cathode. Dans notre cas $0<\alpha<\pi/2$ l'élément de volume des vitesses devient :

$$du_x.du_y.du_z = 2.\pi.u^2.\sin(\alpha).d\alpha.du$$

Les électrons arrivant en un point où le potentiel est, par rapport à la cathode, ont une vitesse supérieure ou égale à $u = \phi^{1/2}$. Les limites d'intégration de u sont donc $\phi^{1/2}$, ∞

.../...

Le flux par unité de temps et de surface pour une température T, d'électron accéléré par une tension V, est :

$$jm = 4.j_0 \int_{\phi^{1/2}}^{\infty} \int_0^{\theta} u^3 . \exp-(u^2-\phi) . \sin(\alpha) . \cos(\alpha) \ . d\alpha . du$$

$$jm = j_0 . (1+\phi) . \sin(\alpha)$$

avec $\theta = \pi/2$

$$jm = j_0 . (1+\phi)$$

j_0 étant donné par la loi de RICHARDSON

$$j_0 = A.T^2 . \exp-\frac{Ws}{kT}$$

Le courant émis :

$$jm = A.T^2 . (1+\frac{eV}{kT}) . \exp-\frac{Ws}{kT} \qquad (2-2)$$

où Ws est le travail de sortie
et A la constante d'émission du métal considéré.

Si la surface utile de la cathode est S_0 , le flux émis sera :

$$I = S_0 . A . T^2 . \ 1+\frac{eVae}{kT} \ . \exp-\frac{Ws}{kT} \qquad (2-3)$$

Le canon à électrons que nous utilisons travaille à flux électronique maintenu constant par ajustement automatique de la température du filament.

A partir de la formule 2-3, connaissant les conditions de fonctionnement I et Vae, il est possible de déterminer la température T, et par suite l'énergie thermique des électrons en fonction des paramètres affichés.

.../...

Les caractéristiques de notre cathode en Rhénium sont :

$$A = 60\ cm^{-2}\ T^{-2}$$
$$Ws = 4,6\ eV$$
$$S_0 = 4\ 10^{-4} cm^2$$

L'équation précédente s'écrit donc :

$$I = 2,4.10^{-4}.T^2.\left(1+\frac{11600.Vae}{T}\right).\exp-\frac{5,336.10^4}{T}$$

Une méthode de régression a permis de déterminer une équation empirique de la température en fonction du flux I et la tension d'accélération des électrons.

$$T = 4228\left(\frac{I}{Vae}\right)^{0,042103}$$

Pour I compris entre 1 et 50 µA et Vae entre 10 et 100 volts cette formule empirique donne la température du filament avec une précision de 0,03 % par rapport à la formule rigoureuse. L'énergie moyenne des électrons à la sortie du tube collimateur est donc donnée par :

$$Ee = e.\left[Vae+0,3645.\left(\frac{I}{Vae}\right)^{0,042103}\right] \qquad (2.4)$$

2.1.2 - Influence de l'énergie thermique des électrons sur la définition spatiale du faisceau -

La cathode émet les électrons de manière isotrope avec une énergie thermique

$$Eth = \frac{T}{11600}\ eV$$

Ces électrons sont pris ensuite dans le champ magnétique confineur et accélérés. Suivant l'angle d'émission θ avec l'axe du faisceau, le rayon de giration des électrons est :

$$r = \frac{\sqrt{2.Eth}}{\sqrt{\eta}}.\frac{1}{B}.\cos(\theta)$$

.../...

où $\eta = e/m$

$$r = \sqrt{\frac{2.T}{\eta.11600}} \cdot \frac{1}{B} \cdot \cos(\theta) \qquad (2\text{-}5)$$

Le rayon de giration maximum est pour nos conditions :

B = 0.412 tesla

T = 2000°K

rm = 3,37 µm.

La fréquence cyclotron d'un tel électron est :

$$\omega = \eta.B$$
$$= 7.036\ 10^{10} \text{ radians/s}$$

Le temps de séjour des électrons dans le tube collimateur étant au minimum de $8\ 10^{-11}$ s , l'électron à le temps de faire au moins un tour complet sur sa trajectoire. Si, au cours de ce tour, sa distance à l'axe dépasse 200 µm, il est piégé par le tube collimateur. Dans ces conditions, le faisceau qui entre dans le volume d'ionisation est cylindrique et a une densité de charge électronique homogène.

Il est soumis :

- au champ magnétique B colinéaire,
- au champ électrique radial dû à la charge d'espace, dans le plan perpendiculaire à son axe.

Cette charge d'espace a tendance :

- à défocaliser le faisceau
- à modifier l'énergie des électrons.

.../...

2.1.3 - Influence de la charge d'espace sur la définition spatiale du faisceau (réf. 12)

Le théorème de BUSH permet de calculer la déviation angulaire des électrons en fonction du temps.

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = -\frac{\eta.B}{2}\cdot\left(1-\frac{r_o}{r}\right)^2 \qquad (2\text{-}6)$$

A la sortie du tube, les électrons suivent une trajectoire parallèle à l'axe telle que $\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = 0$
Dans ce cas, quel que soit r nous devons avoir :

$$r.\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2}+\eta.\frac{\partial V}{\partial r}+\eta.B.r.\frac{\partial\theta}{\partial t} = 0 \qquad (2\text{-}7)$$

avec (2-6)

$$\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{\eta.B}{4}\cdot r\cdot\left(1-\left(\frac{r_o}{r}\right)^4\right)$$

Si I est l'intensité, la charge par unité de longueur sera d'après la loi de GAUSS

$$Q = -2\pi\cdot r\cdot\varepsilon\cdot\frac{\partial V}{\partial r}$$

La densité linéaire de charge est égale à :

$$Q = -\frac{I.\sqrt{m}}{\sqrt{2}.(e.Vae+Eth)}$$

$$\neq -\frac{I}{\sqrt{2}.\eta.Vae}$$

D'où

$$1-\left(\frac{r_o}{r}\right)^4 = \frac{\sqrt{2}.I}{\pi.\varepsilon_o.\eta^{3/2}.B^2.Vae^{1/2}.r_o^2}$$

.../...

Si on pose :

$$K = \frac{I}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \varepsilon_o \cdot \eta^{3/2} \cdot B^2 \cdot Vae^{1/2} \cdot r_o^2}$$

On obtient :

$$\left[\frac{r}{r_o}\right]^4 - 2 \cdot K \cdot \left[\frac{r}{r_o}\right]^2 - 1 = 0$$

$$\text{et} \quad \frac{r}{r_o} = ((K^2+1)^{1/2}+K)^{1/2} \qquad (2\text{-}8)$$

Dans le cas le plus défavorable, avec

$I = 5\ 10^{-5}$ A

Vac = 10 volts

B = 0,412 tesla

$K \simeq 1.10^{-5}$

D'où $\boxed{\frac{r}{r_o} = 1,00001}$

En conclusion, la charge d'espace ne modifie pas le rayon du faisceau d'une manière appréciable.

A partir des mêmes calculs, on pourrait montrer que la déviation angulaire des électrons est égale à :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{K \cdot B \cdot r_o \cdot \eta}{2} \qquad (2\text{-}9)$$

soit dans le cas le plus défavorable :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -2,37 \text{ radians/s}$$

Le temps de séjour des électrons dans le champ magnétique étant de l'ordre de 10^{-8} secondes, les électrons ne sont deviés que d'un angle de $2,37\ 10^{-8}$ radians, parfaitement négligeable. Ils suivent donc une trajectoire rectiligne.

.../...

2.1.4 - Influence de la charge d'espace sur l'énergie des électrons

L'énergie des électrons au centre du faisceau est inférieure à celle des électrons périphériques du fait de la charge d'espace (Réf. 13, 14, 15).

Si I est le courant total et r_o le rayon du faisceau, la densité électronique à une distance de l'axe sera :

$$\rho = \frac{-I}{\pi \cdot r_o^2 \cdot \sqrt{2 \cdot \eta \cdot V}} \qquad (2\text{-}10)$$

Où V est le potentiel mesuré par rapport à la cathode.

L'équation de POISSON s'écrit alors :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left[r \frac{\partial V}{\partial r} \right] = \rho \qquad (2\text{-}11)$$

Cette équation ne peut s'intégrer que numériquement :

Soit V1 le potentiel au centre du faisceau.

Posons : $\nu = \frac{V1}{V}$

$$\rho_1 = \frac{r}{r_o}\left[\frac{I}{\sqrt{2 \cdot \eta} \cdot V1^{3/2} \cdot \pi \cdot \varepsilon_o} \right]^{1/2} \qquad (2\text{-}12)$$

L'équation de POISSON devient :

$$\frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho_1} \cdot \left[\rho_1 \cdot \frac{\partial \nu}{\partial \rho_1} \right] = \frac{1}{\nu^{1/2}}$$

Les conditions aux limites sont :

pour r=0 : $\rho_1 = 0$, $\nu = 1$, $\frac{\partial \nu}{\partial \rho_1} = 0$

.../...

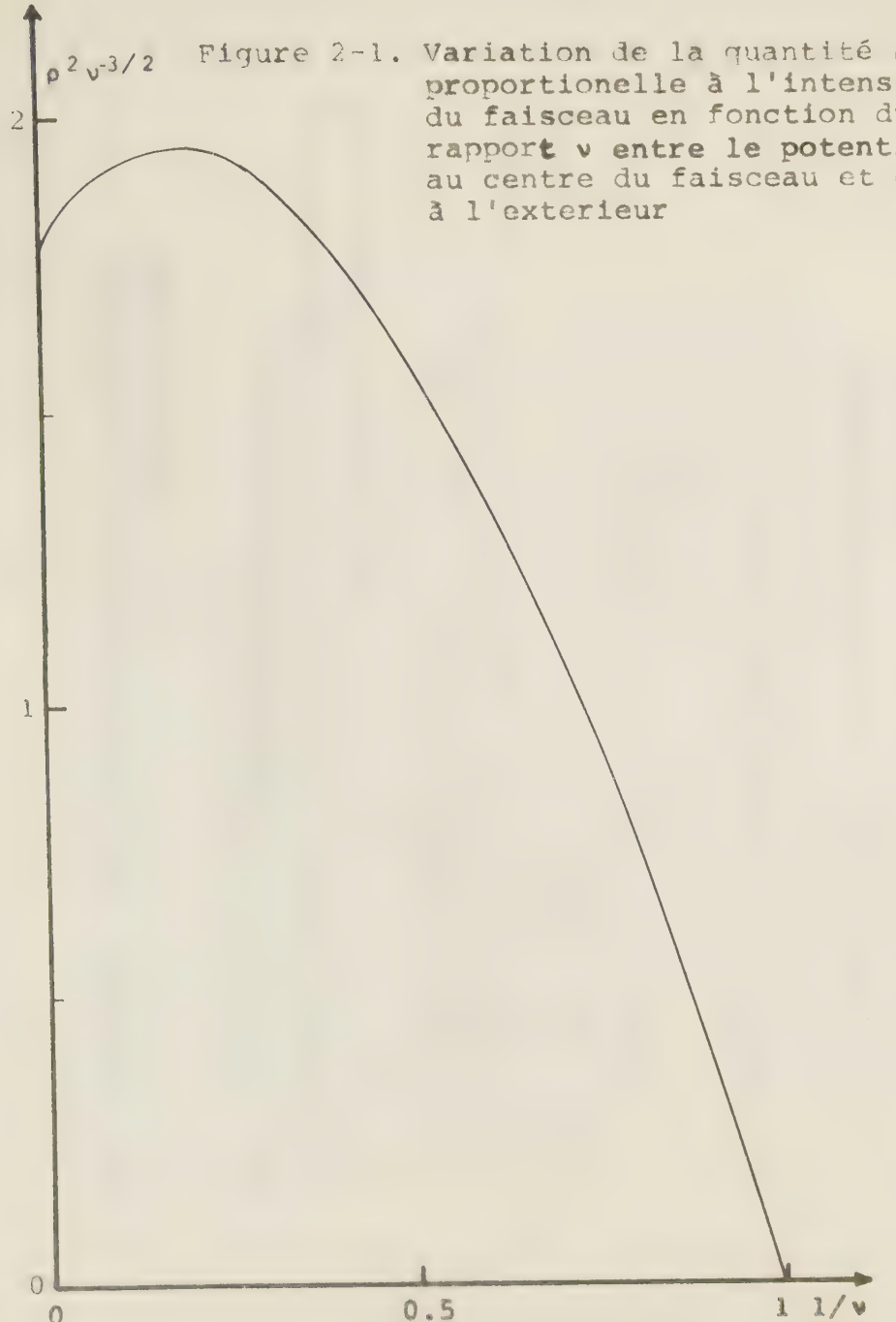


Figure 2-1. Variation de la quantité $\rho^2 v^{-3/2}$ proportionelle à l'intensité du faisceau en fonction du rapport v entre le potentiel au centre du faisceau et celui à l'exterieur

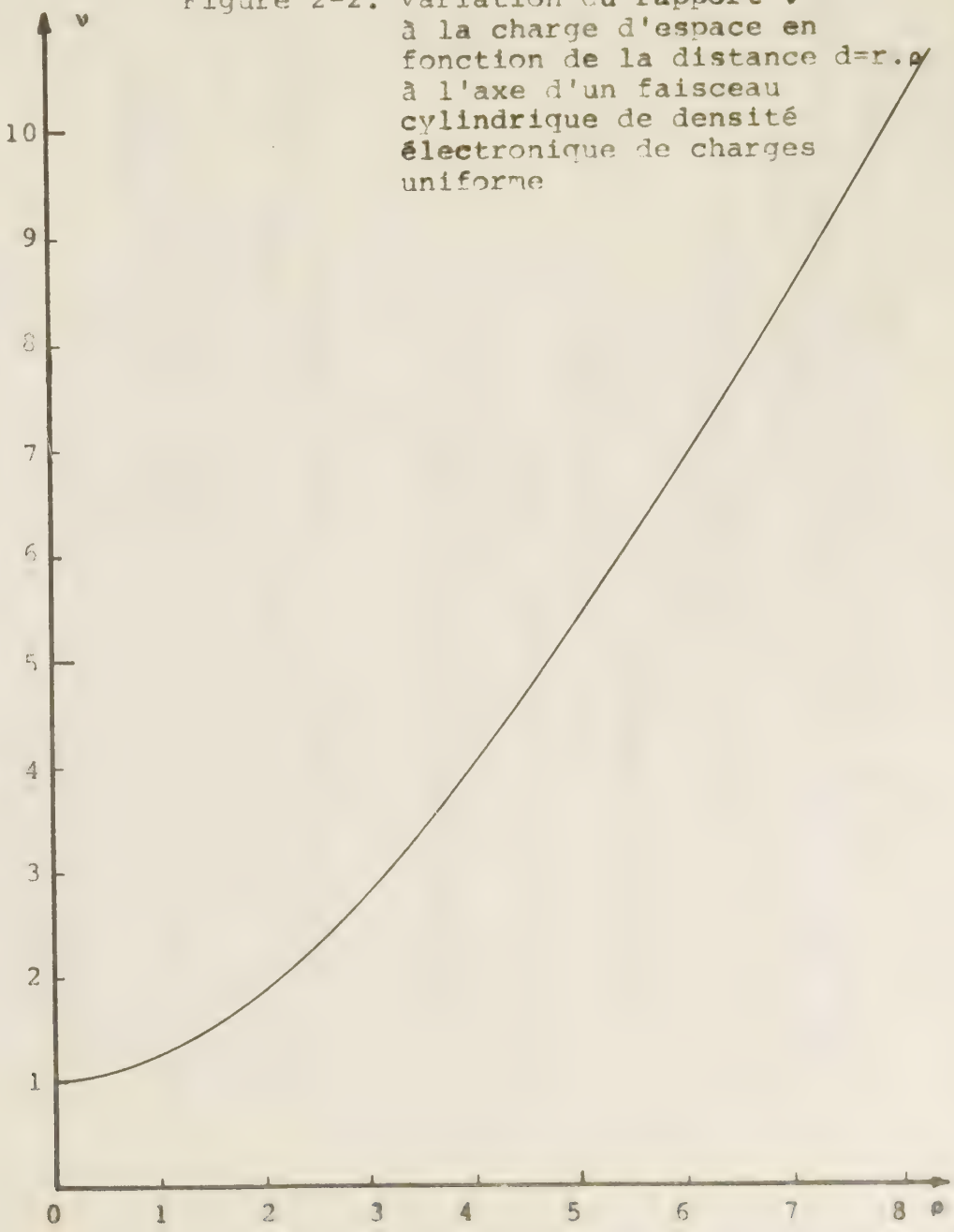


Figure 2-2. Variation du rapport v à la charge d'espace en fonction de la distance d=r.ρ à l'axe d'un faisceau cylindrique de densité électronique de charges uniforme

La résolution numérique permet de tracer l'évolution de $\rho_1^2 \cdot \nu^{-3/2}$ en fonction de $1/\nu$. fig. (2-1)

$$\rho_1^2 \cdot \nu^{-3/2} = \frac{I}{\sqrt{2 \cdot \eta} \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot V_{ae}^{3/2}} \qquad (2\text{-}13)$$

Dans le cas le plus défavorable pour

$$r = r_0 ,$$

$$\rho_1^2 \cdot \nu^{-3/2} = 0{,}031 .$$

d'où $\nu = 1{,}0075$

La charge d'espace entraine, pour les électrons dans le faisceau, une variation d'énergie à 0,75 % et pour la densité de charge une variation inférieure à 0,37 % (fig. 2-2).

2.1.5 - Influence du collecteur d'électrons

Le collecteur d'électrons, placé de l'autre côté du volume d'ionisation par rapport au canon, se compose d'un tube et d'une plaque collectrice portée au potentiel + 37,5 volts par rapport au tube. Cette plaque fait un angle de 15° avec du faisceau afin que les ions formés dans cette région ne soient pas injectés dans le volume d'ionisation et de ce fait, n'y apporte de perturbation.

2.2 - Influence des potentiels de l'optique ionique sur l'énergie des électrons -

Nous appellerons optique ionique l'ensemble des éléments de la source dont la fonction est de définir le faisceau d'ions c'est-à-dire (fig. 2-3)

- la fente objet (A)

.../...

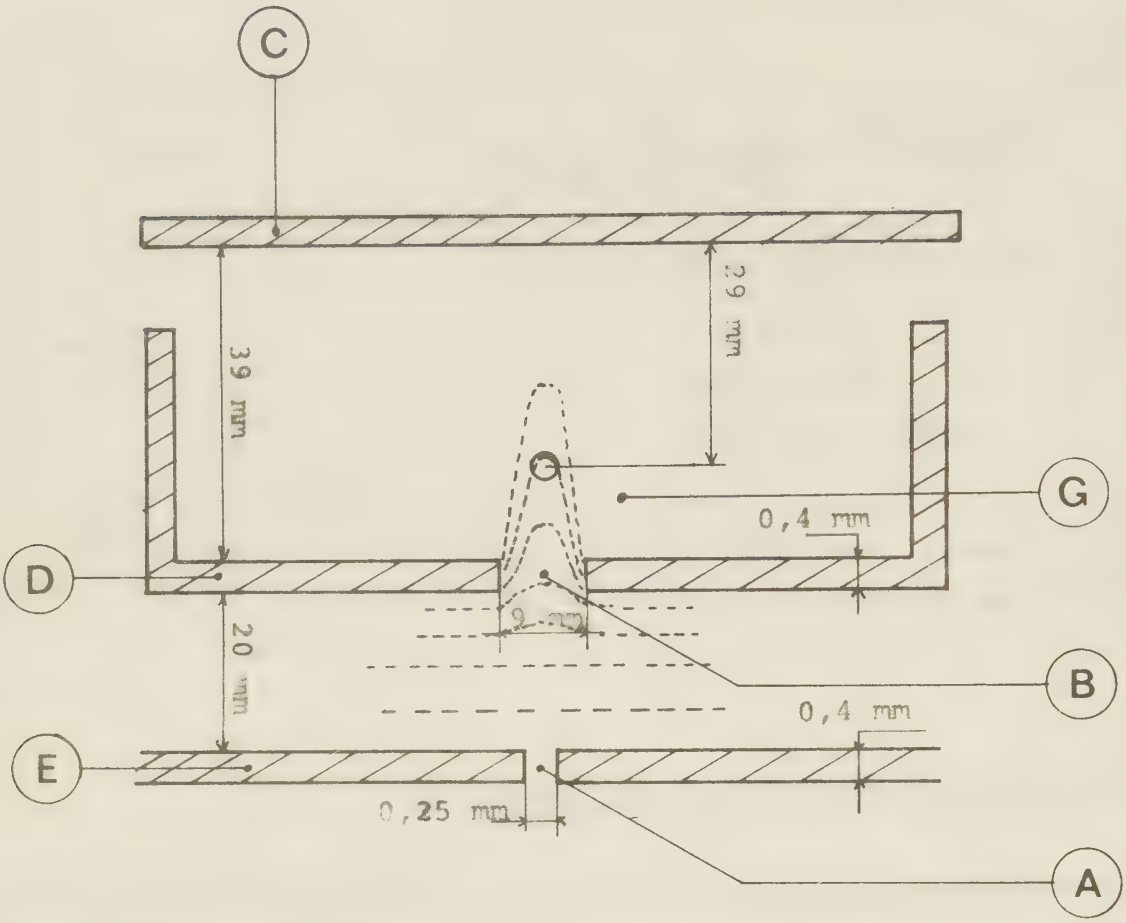


Figure 2-3.Coupe tranversale de la source d'ions

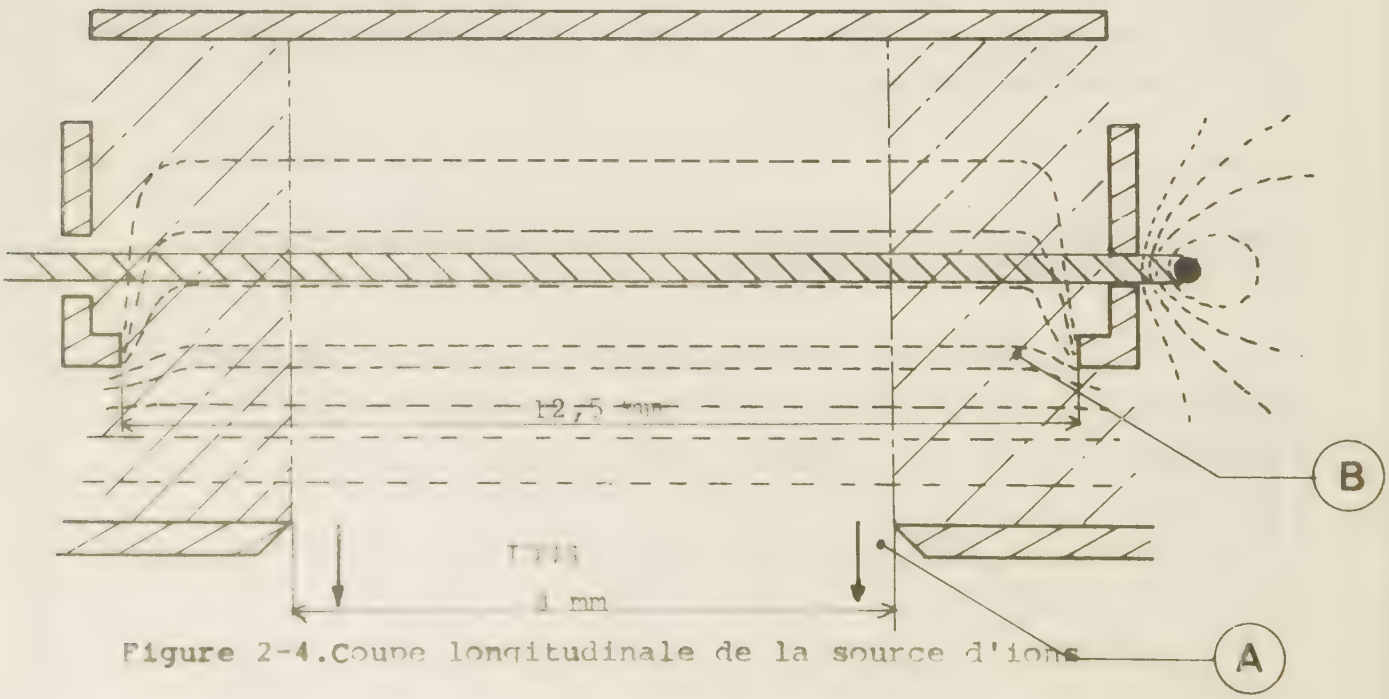


Figure 2-4.Coupe longitudinale de la source d'ions

Cette fente, large de 0,250 mm, longue de 8 mm est percée dans une plaque de 0,4 mm d'épaisseur maintenue au potentiel 0.

- La fente d'extraction (B) :

Cette fente, parallèle et à 2 mm de la précédente, large de 0,9 mm, longue de 12,5 mm, percée dans une plaque de 0,4 mm est à la tension d'accélération des ions.

- Le repousseur d'ions parallèle et situé à 3,9 mm de la fente d'extraction est porté à un potentiel qui peut varier de ± 10 volts par rapport à la tension d'accélération des ions.

Le faisceau d'électrons, cylindrique, de densité électronique de charge homogène, traverse le volume d'ionisation G parallèlement et dans l'axe des fentes à 2,9 mm du repousseur d'ions.

2.2.1 - Etude des lignes de flux et des équipotentielles dans l'optique ionique

Compte tenu de la présence des fentes, le volume que traverse le faisceau d'électrons ionisants n'est pas équipotentiel.

La pénétration des équipotentielles risque de modifier :

- l'énergie et la trajectoire des électrons,
- les lignes de flux concentrant le faisceau, donc le flux d'ions traversant la fente objet. Aussi, avons-nous étudié l'optique ionique.

1) par une méthode rhéologique,

2) par détermination analytique ou numérique du potentiel complexe dans la source d'ions en résolvant l'équation de POISSON.

.../...

2.2.1.1 - Etude rhéologique de l'optique ionique

Ce type d'étude, pratiqué sur papier graphite "télédeltos", permet de visualiser les phénomènes. Mais du fait :

- que la résistance ohmique du papier est hétérogène en direction,
- que ce mode de simulation ne permet de représenter que des champs plans ou de révolution,
- qu'il n'est pas possible d'étudier le comportement des équipotentielles et des lignes de flux dans la charge d'espace du faisceau d'électrons,

la représentation de notre système par cette méthode ne pouvait apporter que des indications qualitatives.

Les figures (2-3) et (2-4) représentent les images de la pénétration des équipotentielles pour une coupe faite au milieu et respectivement parallèlement et perpendiculairement aux fentes. La surface hachurée représente la coupe du faisceau d'électrons.

Cette étude rhéologique montre que :
- la pénétration des équipotentielles dans le volume d'ionisation est loin d'être négligeable et en tout cas suffisante pour perturber l'énergie des électrons de manière importante, en première approximation, proportionnellement à la tension d'accélération des ions.

- le rapport entre la largeur de la fente objet et l'épaisseur de la plaque, dans laquelle elle est percée, est suffisamment petit pour que la fente soit équipotentielle. A ce niveau, le faisceau ionique est une nappe d'épaisseur constante si on excepte la défocalisation due à l'énergie propre des ions au moment de leur formation (énergie thermique ou de fractionnement).

- la fente objet diaphragme suffisamment la fente d'extraction pour supprimer totalement les effets de bords dans le sens de la longueur des fentes.

.../...

- la pénétration des lignes de champ a un effet extracteur sur les ions formés dans le faisceau. Aussi, la quantité d'ions extraite de la source sera fonction non seulement de l'angle solide sous lequel la fente objet voit le faisceau mais aussi du potentiel d'accélération des ions.

A une distance de 0,2 mm de l'axe du faisceau le potentiel dû à la charge d'espace du faisceau d'électrons varie de 0,5 à 0,03 volt quand l'intensité du faisceau et la tension d'accélération des électrons "parcourent" leur domaine de variation. Les variations de ce potentiel entraîne une déformation des lignes de flux et des équipotentielles qui ne peut pas être déterminer aisément par l'étude rhéologique.

2.2.1.3 - Détermination des équipotentielles et des lignes de flux dans l'optique ionique par résolution de l'équation de POISSON.

L'équation de POISSON dans l'optique ionique s'écrit :

$$\text{div.grad}(V) = -\rho/\varepsilon_0$$

où V est le potentiel en tout point
ρ est différent de 0 dans le faisceau et nul ailleurs
ε_0 la constante diélectrique du vide.

Les conditions aux limites sont les potentiels appliqués aux électrodes, fentes et orifices divers de la source.

L'étude rhéologique a montré que les effets de bord longitudinaux (suivant l'axe z des fentes) étaient supprimés par la fente objet. Aussi suffit-il de résoudre l'équation de POISSON dans la coupe transversale de l'optique ionique. L'équation s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$$

.../...

L'étude du canon à électrons a montré que :

- la densité de charge électronique est homogène dans le faisceau.
- les électrons suivent une trajectoire rectiligne
- le faisceau est cylindrique.

Comme on ne tient pas compte des fluctuations de champ en fonction du temps, dues à la nature discrète des électrons, on peut substituer une distribution linéaire homogène de charges à cette charge d'espace. Ce "fil" aurait une charge superficielle égale à la valeur de la charge globale des électrons dans le faisceau.

L'équation de POISSON se transforme alors en équation de LAPLACE et s'écrit :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0$$

Le domaine d'intégration est le contour matériel de la coupe transversale de l'optique ionique avec une distribution linéaire homogène de charges en lieu et place du faisceau (fig. 2,5).

2.2.1.4 - Résolution de l'équation de LAPLACE

Il n'est pas possible d'obtenir directement une solution analytique de cette équation dans le domaine défini plus haut. Il est donc nécessaire :

- soit de l'intégrer numériquement par une méthode d'éléments finis,
- soit de transformer le domaine "objet" en un domaine "image", où l'équation à intégrer n'est pas modifiée et dans lequel la solution soit analytique. Ainsi, ayant déterminé le potentiel en tout point du domaine image, sera-t-il possible, par la transformation inverse, de déterminer le potentiel en tout point du domaine objet.

.../...

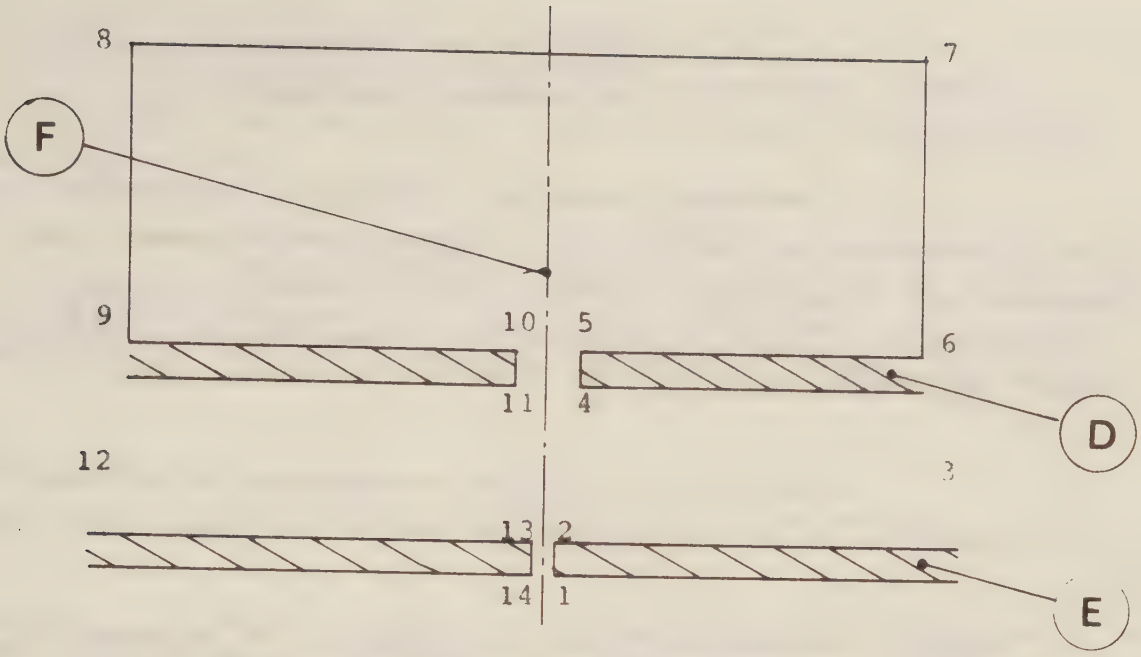


Figure 2-5.Domaine d'integration

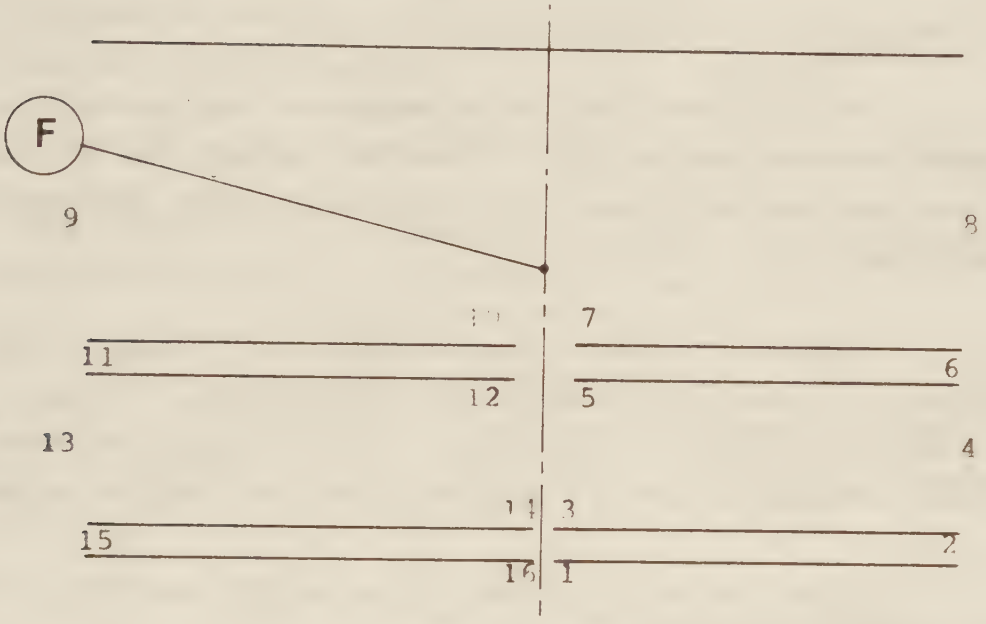


Figure 2-6.Domaine d'integration modifié

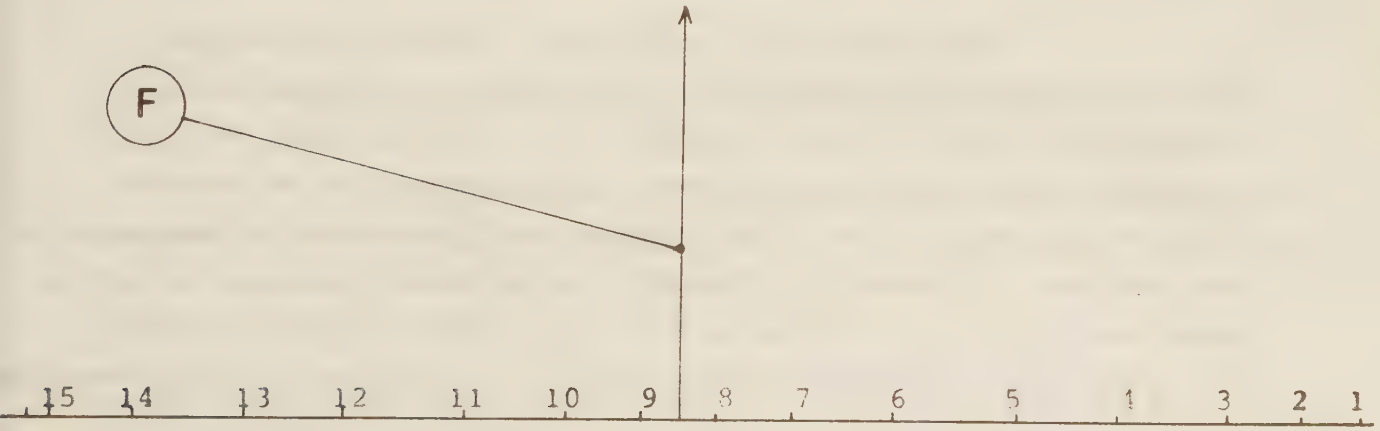


Figure 2-7.Transformation conforme du domaine d'integration modifié

2.2.1.4.1 - Méthode des éléments finis
ou méthode des réseaux.

La méthode consiste à découper le domaine en petits éléments de surface et à relier chaque sommet aux sommets qui l'entourent par une approximation d'ordre n (généralement 2) de la solution de l'équation de LAPLACE (Réf. 15).

Si x_o et y_o sont les coordonnées d'un sommet d'une maille, le développement de TAYLOR au 2ème ordre sera :

$$V(x,y) = V_o + (x-x_o)V^o_x + (y-y_o)v^o_y + \frac{1}{2}(x-x_o)^2 V^o_{xx} + \frac{1}{2}(y-y_o)^2 V^o_{yy} + (x-x_o)(y-y_o)V^o_{xy}$$

En écrivant que cette équation est satisfaite en 5 points voisins de x_o , y_o dont on aurait les potentiels, on aura un système de 5 équations linéaires pour déterminer les 5 dérivées.

Comme on connait la solution de l'équation de LAPLACE sur le contour du domaine d'intégration, il est possible de déterminer la solution en tout point en résolvant le système linéaire d'interaction de tous les points entre eux.

Plus les mailles du réseau seront serrées et plus grande sera la précision.

Dans notre cas, un calcul rapide montre que, pour avoir une précision de 0,1 volt sur la détermination du potentiel, quelles que soient les conditions aux limites, il serait nécessaire de recouvrir le domaine par un réseau de 1000 noeuds environ. Pour chaque configuration de potentiels aux limites, il faudrait résoudre un système linéaire de mille équations à mille inconnues. Or, les conditions aux limites sont fonction de quatre paramètres : les tensions d'accélération

.../...

des ions et des électrons, la tension du repousseur, l'intensité du flux électronique du faisceau ; le but de l'étude est la détermination des interactions de chaque paramètre avec tous les autres.

Cette méthode, séduisante dans son principe car parfaitement adaptée au calcul sur ordinateur, conduirait à des coûts de calculs disproportionnés par rapport au but fixé.

2.2.1.4.2 - Transformation du domaine

Le problème est de déterminer une fonction g (x,y) qui transforme le domaine objet (l'optique ionique) en un domaine image tel que :

- l'équation de LAPLACE dans un domaine corresponde à l'équation de LAPLACE dans l'autre,

- la solution de l'équation soit analytiquement simple,

- toute figure tracée dans le cercle, coupe du faisceau, soit transformée en une figure homothétique.

Ainsi dans le domaine image, il sera possible, pour le calcul du potentiel dû au faisceau, de remplacer celui-ci par une distribution équivalente de charge, homogène et linéaire.

La transformation conforme de SCHWARZ CHRISTOFFEL est susceptible de répondre à ces critères*

2.2.1.5 - La transformation de SCHWARZ CHRISTOFFEL

Cette transformation permet de faire correspondre l'intérieur d'un polygone quelconque à un demi-plan, les côtés

.../...

* On trouvera en annexe un résumé des principales propriétés des transformations conformes.

du polygone objet correspondant à l'axe des abscisses du demi-plan image et ses sommets aux pôles de la transformée.

Soient :

z un point quelconque du domaine polygonal objet dans un plan complexe,

ζ le point correspondant dans le demi plan complexe image,

l'équation générale de la transformation s'écrit :

$$z = A\int_0^{\zeta} \prod_i (t-\xi_i)^{-\frac{\beta_i}{\pi}} dt + B \qquad (1)$$

où les β_i sont les angles au sommet du polygone

les ξ_i, abscisses dans le plan image des points transformés des sommets du polygone objet.

A et B, des constantes complexes.

On intègre l'équation 1 en gardant les comme paramètres et on détermine ensuite leurs valeurs dans le plan image, compte tenu de la géométrie du polygone objet.

2.2.1.5.1 - Etude de la transformée du domaine par la transformation conforme de SCHWARZ-CHRISTOFFEL -

Le domaine, coupe de l'optique ionique, est représenté (fig. 2,5), chaque sommet constitue un pôle, soit 14 en tout. En veillant à ce que la symétrie soit conservée dans le demi plan image, l'équation de la transformée s'écrit :

$$z = A\cdot\int_0^{\zeta} \frac{\sqrt{(t^2-\xi_2^2)(t^2-\xi_3^2)(t^2-\xi_5^2)(t^2-\xi_6^2)}}{t^2(t^2-\xi_4^2)\sqrt{(t^2-\xi_7^2)(t^2-\xi_8^2)}}\, dt + B$$

Cette équation, réduite, conduit à une somme d'intégrales elliptiques non intégrales analytiquement ce qui réduit considérablement l'intérêt de la méthode. Aussi,

avons-nous modifié le contour afin que les angles au sommet de la ligne polygonale définissant le domaine soit tous des multiples de π

La plaque 6, 7, très éloignée du faisceau, a une influence négligeable sur celui-ci et il n'y a pas d'inconvénient à la rejeter à l'infini.

Nous avons remplacé (figure 2-5) chacune des plaques D et E par deux plaques infiniment minces distantes l'une de l'autre de l'épaisseur de la plaque réelle en supposant que cela n'apporte pas de perturbations importantes des équipotentielles. Nous déterminerons à posteriori la validité de cette hypothèse en calculant le potentiel sur les segments de droite 1,3 et 5,7 de la figure 2-5 correspondant aux points 1,2 et 4,5 de la figure 2-5.

L'équation de la transformation du contour de ce nouveau domaine dans le plan complexe z en l'axe des abscisses du demi-plan complexe image ζ est :

$$z = A \cdot \int_0^{\zeta} \frac{\prod_{i=1}^{4} (t^2 - \xi^2_{2i-1})}{\prod_{i=1}^{4} (t^2 - \xi^2_{2i})} dt + B$$

Soit, après intégration :

$$z = A \cdot \zeta + A \cdot \sum_{i=1}^{4} \frac{1}{2\xi_{2i}} \frac{\prod_j (\xi^2_{2i} - \xi^2_{2j-1})}{\prod_{j \neq i} (\xi^2_{2i} - \xi^2_{2j})} \operatorname{Ln} \left[\frac{\zeta - \xi_{2i}}{\zeta + \xi_{2i}} \right] + B$$

Le problème se réduit donc à déterminer les 8 valeurs des ξ_i , transformés des sommets sur l'axe des abscisses, et des constantes d'intégration A et B en fonction de la distance des plaques et de la largeur des fentes (fig. 2,7)

.../...

Si u_{2i} est la distance entre deux plaques infiniment minces, on montre que :

$$u_{2i} = -\frac{\pi A}{2\xi_{2i}} \cdot \frac{\prod (\xi^2_{2i} \quad \xi^2_{2j-1})}{\prod_{j\neq i} (\xi^2_{2i} - \xi^2_{2j})}$$

Nous obtenons ainsi 4 équations et l'équation s'écrit :

$$z = A \cdot \zeta - \sum_{i=1}^{4} \frac{u_{2i}}{\pi} \operatorname{Ln}\left[\frac{\zeta - \xi^2_{2i}}{\zeta + \xi^2_{2i}}\right] + B$$

Comme on désire conserver la symétrie par rapport à l'axe des y , $z=0$ doit correspondre à $\zeta=0$

D'où : $B = -i\Sigma u_{2i}$

Si u_{2i-1} est la demi-largeur de la fente ayant le point $2i-1$ pour extrémité.

$$u_{2i-1} = A \cdot \xi_{2i-1} - \sum_{j=1}^{4} \frac{u_{2j}}{\pi} \operatorname{Ln}\left[\frac{\xi^2_{2i-1} - \xi^2_{2j}}{\xi^2_{2i-1} + \xi^2_{2j}}\right]$$

Nous obtenons ainsi quatre autres équations.
On montre* que l'on peut choisir arbitrairement l'un des ξ_i
On obtient alors le système suivant de huit équations non linéaires à huit inconnues :

$$\frac{\pi A}{2\xi_{2i}} \frac{\prod_j (\xi^2_{2i} - \xi^2_{2j-1})}{\prod_{j\neq i} (\xi^2_{2i} - \xi^2_{2j})} + u_{2i} = 0$$

$$A \cdot \xi_{2i-1} - \sum_{j=1}^{4} \frac{u_{2j}}{\pi} \operatorname{Ln}\left[\frac{\xi_{2i-1} - \xi_{2j}}{\xi_{2i-1} + \xi_{2j}}\right] - u_{2i-1} = 0$$

i variant de 1 à 4 par valeur entière.

.../...

*Voir annexe.

Ce système a été résolu par une méthode de NEWTON généralisée :

les distances entre plaques et les demi-largeurs des fentes sont égales à :

$u_2 = u_6 = 0,4$ mm
$u_4 = 2$ mm
$u_8 = 3,9$ mm
$u_1 = u_3 = 0,125$ mm
$u_5 = u_7 = 0,45$ mm

qui a conduit à :

$\xi_1 = 8820,229$
$\xi_3 = 4160,113$
$\xi_5 = 3,735825$
$\xi_7 = 1,$
$\xi_2 = 1848,61$
$\xi_4 = 20,1494$
$\xi_6 = 1,93722$
$\xi_8 = 0,0968379$

et $A = 7,72817\ 10^{-9}$
$B = 7,7$

On trouvera figure 2,8 la transformée de la partie de l'optique ionique comportant le faisceau d'électrons.

La coupe circulaire des faisceaux d'électrons est effectivement transformée en un quasi cercle (diamètres égaux à 10^{-6} près). Par contre, les surfaces ne sont pas rigoureusement transformées en des surfaces homothétiques puisque le rayon de cette coupe circulaire perpendiculaire au plan de symétrie est transformé en un arc de cercle. Les deux demi-cercles supérieur α et inférieur β sont transformés en deux surfaces α' et β' dont les aires diffèrent de moins de 2 % (fig. 2,8).

Nous considérons que la densité électronique reste homogène dans la transformée du domaine.

.../...

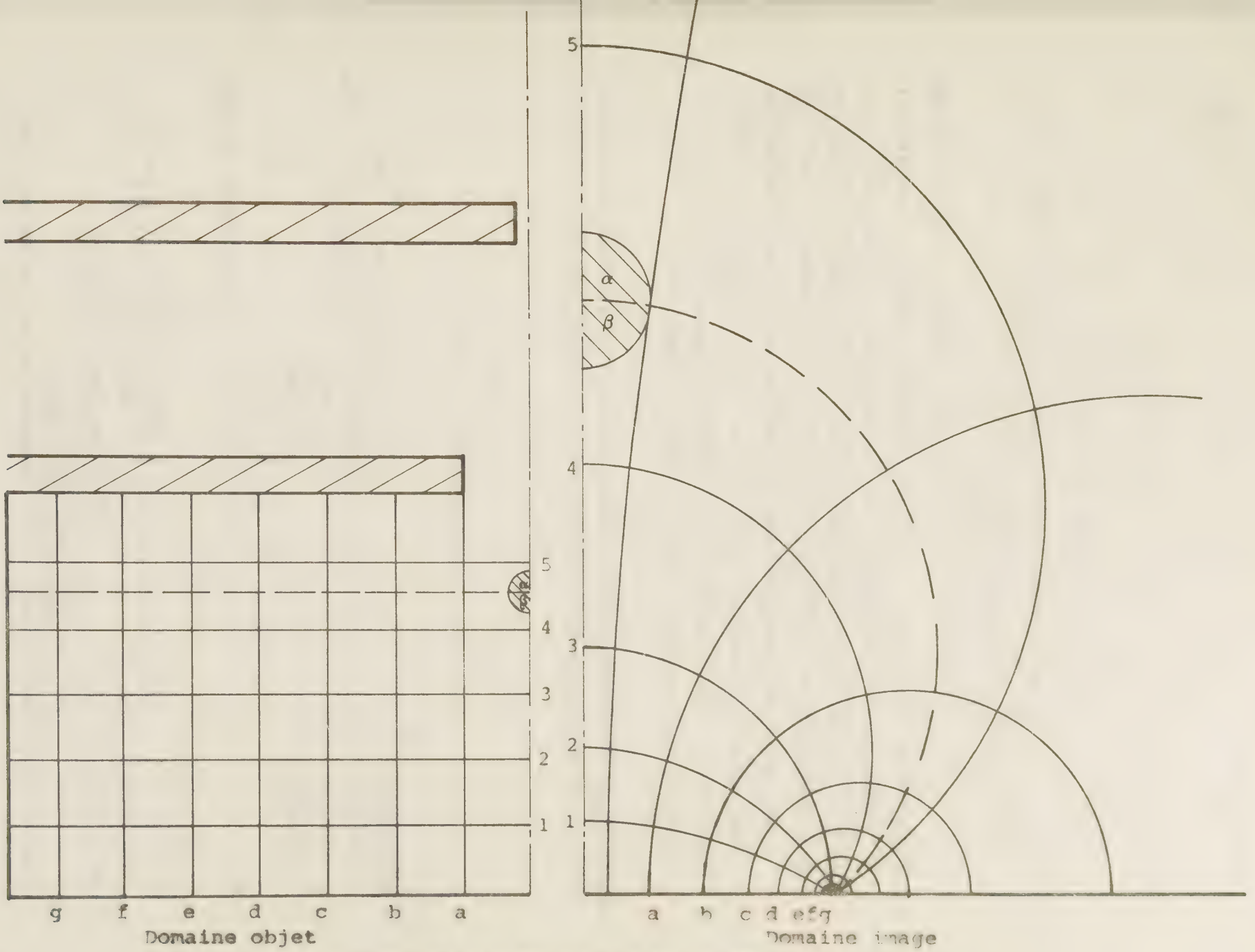


Figure 2-8 Transformée du domaine objet en domaine image

2.2.1.5.2 - Résolution de l'equation de LAPLACE dans le domaine image -

L'équation de LAPLACE s'écrit :

$$\Delta V = 0$$

Compte tenu du théorème de superposition des potentiels on peut simplifier la résolution de cette équation en superposant des solutions élémentaires connues.

On utilise le potentiel complexe :

$$W = V - iF$$

où V est le potentiel,
F le flux du vecteur champ électrique.

a) La solution de l'équation de LAPLACE pour l'interaction d'une distribution homogène de charges sur une droite infinie avec un plan parallèle au potentiel zéro, s'écrit :

$$W(\zeta) = k \cdot \mathrm{Ln} \frac{\zeta - \zeta_o}{\zeta - \zeta_o}$$

où ζ_o représente la position de la distribution

$k = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_o}$

λ la densité linéaire de charge

ε_o la constante diélectrique du vide.

b) Considérons une droite d'équation $\zeta = \xi_k$ partageant le plan $\kappa = 0$ en deux demi-plans portés respectivement aux potentiels V_1 et V_2. La solution de l'équation de LAPLACE s'écrit :

$$W(\zeta) = \frac{i}{\pi} \cdot (V_2 - V_1) \ \mathrm{Ln}(\zeta - \xi_k)$$

La solution de l'équation de LAPLACE dans le demi-plan supérieur (ξ, κ) s'obtient en superposant (fig. 2,7) :

.../...

1° La solution avec une distribution linéaire de charge au point $\zeta_0(0, \kappa_0)$ et un potentiel nul sur l'axe des ξ

2° La solution avec le potentiel d'accélération des ions entre les points 4 et 13.

3° La solution avec le potentiel repousseur d'ions entre les points 8 et 9.

Finalement le potentiel complexe, solution de l'équation de LAPLACE s'écrit :

$$W(\zeta) = -\frac{i}{\pi} \cdot \left[Vr \cdot Ln \left[\frac{\zeta - \xi_8}{\zeta + \xi_8} \right] - Vp \cdot Ln \left[\frac{\zeta - \xi_4}{\zeta + \xi_4} \right] - \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \cdot Ln \left[\frac{\zeta - \zeta_0}{\zeta + \zeta_0} \right] \right.$$

où $W(\zeta)$ est le potentiel complexe au point ,

Vp la tension d'accélération des ions,

Vr la tension de repousseur,

λ la densité équivalente de charge du faisceau d'électrons,

$$\lambda = \frac{I}{\sqrt{2 \cdot Ee/m}}$$

Ee l'énergie des électrons

I l'intensité du faisceau.

La figure 2,9 montre un réseau d'équipotentielles et de lignes de flux dans la partie supérieure de la source.

Nous avions émis l'hypothèse que le fait de remplacer chacune des deux plaques épaisses par deux plaques infiniment minces, n'apportait pas de perturbation importante pour le calcul du potentiel.

On a calculé que, dans le cas le plus défavorable, l'effeur faite sur le potentiel au niveau de la fente de

.../...

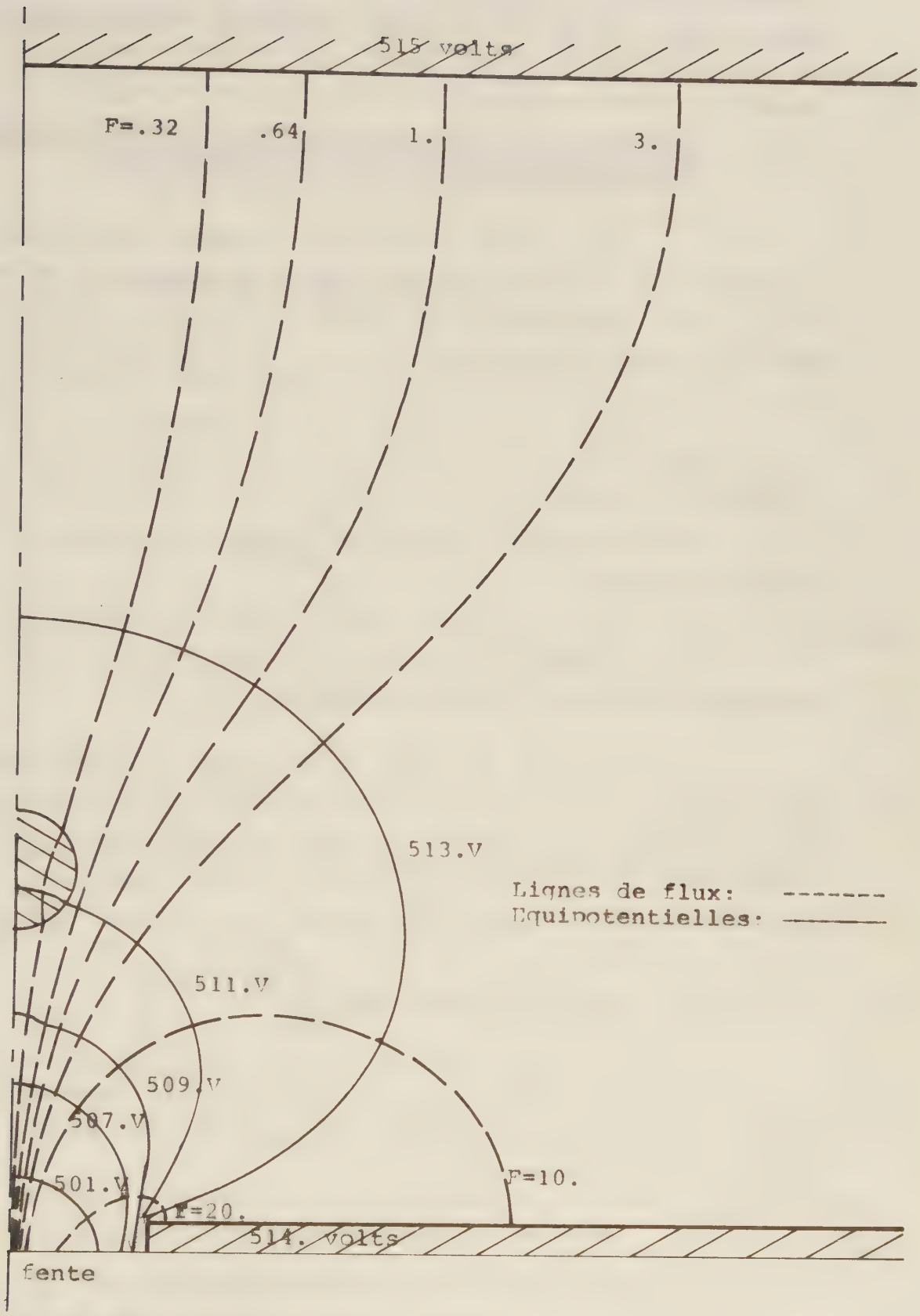


Figure 2-9.Réseau d'equipotentielles et de lignes de flux calculées. (partie supérieure de la source)

concentration est inférieure à 2 % et au niveau de la fente objet, elle est de 0,1 % ce qui justifie les hypothèses faites.

2.2.2 - Influence sur l'énergie des électrons de la non équipotentialité du volume d'ionisation -

Nous avons vu lors de l'étude rhéologique et confirmé par le calcul du potentiel en tout point du domaine (fig. 2,9), l'importance de la pénétration des équipotentielles dans le volume d'ionisation par la fente d'extraction des ions.

Cette pénétration a deux effets :

- ralentir différemment les différentes "fibres" du faisceau.
- de le déplacer par l'action du champ électrique qui lui est perpendiculaire.

Comme la perturbation apportée n'est pas homogène : nous calculerons sa valeur moyenne.

L'étude du canon à électrons a montré qu'à l'entrée du volume d'ionisation, le faisceau cylindrique était de densité de charge homogène et que la trajectoire des électrons était parallèle à son axe. Leur énergie, compte tenu de l'énergi thermique est à l'entrée du volume d'ionisation égale à :

$$Ee = e \cdot \left[Vae + 0{,}3645 \left[\frac{I}{Vae} \right]^{0{,}042103} \right]$$

Par suite de la pénétration des équipotentielles dans le volume d'ionisation, l'énergie des électrons en tout point f du faisceau est égale :

$$Eé = Ee - e \cdot (Vp - Vf)$$

ou Vf est la valeur du potentiel au point f

Pour calculer la valeur moyenne de l'énergie des électrons ainsi que la valeur du champ électrique transverse

.../...

auquel ils sont soumis. Le faisceau est découpé en 128 surfaces égales. A chaque surface élémentaire correspond le même nombre d'électrons dont l'énergie moyenne est celle de l'électron se trouvant au centre de gravité. Ils sont soumis au champ transverse calculé en ce point.

L'énergie moyenne des électrons est :

$$\overline{Ee} = Ee - \frac{e}{128} \sum_{i=1}^{128} (Vp - V_{gi})$$

V_{gi} étant le potentiel au centre de gravité de la surface élémentaire i,
le champ électrique $\overline{\Sigma}$ moyen auquel ils sont soumis est :

$$\overline{\Sigma} = \frac{1}{128} \sum_{i=1}^{128} \Sigma_{1i}$$

où Σ_{1i} est le champ électrique transverse au point considéré.

Le déplacement moyen du faisceau est égal à :

$$\Delta\delta = \frac{\overline{\Sigma} \cdot t}{2 \cdot B}$$

étant le temps de séjour dans le volume d'ionisation :

$$t = 1 \cdot \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2\ Ee}}$$

La position du faisceau dans l'espace est :

$$\zeta_o \begin{cases} \kappa_o = \kappa_{oo} + \Delta\delta \\ \xi_o = 0 \end{cases}$$

Où κ_{oo} est la position du faisceau à t = 0 et 1 la longueur de la trajectoire des électrons.

Les figures 2 - 10,2 - 12,2 - 14 montrent l'évolution de la tension d'accélération des électrons (courbe I) et de leur répartition énergétique dans le faisceau (courbe II) pour une énergie moyenne des électrons dans le faisceau de 20 et en fonction respectivement :

.../...

En fonction de la tension d'accélération des ions, Vp, pour une énergie moyenne des électrons dans le faisceau de 20 eV, avec:

Vr=0 volt

Ø=50 µA

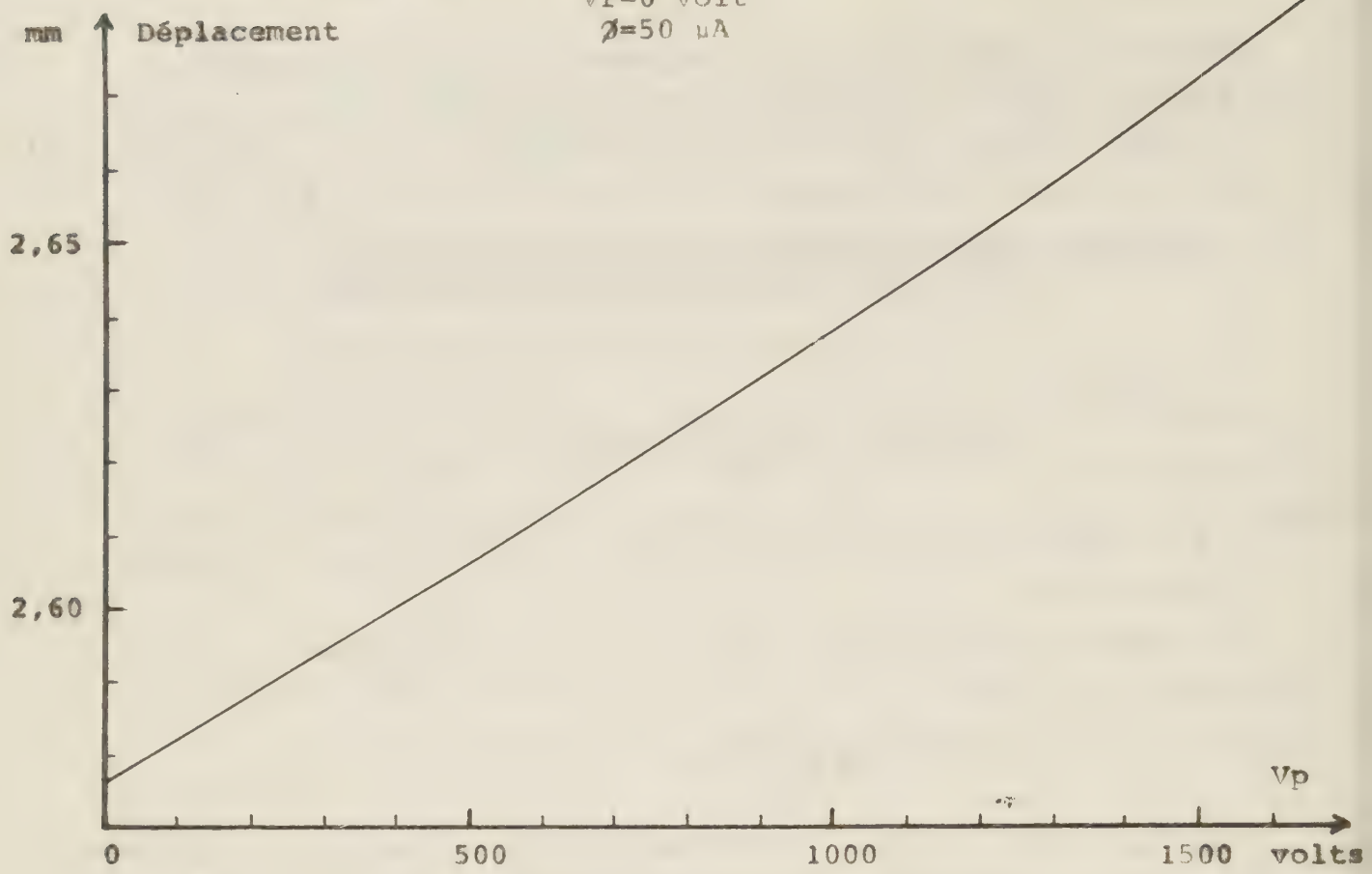


Figure 2-11. Déplacement de l'axe du faisceau

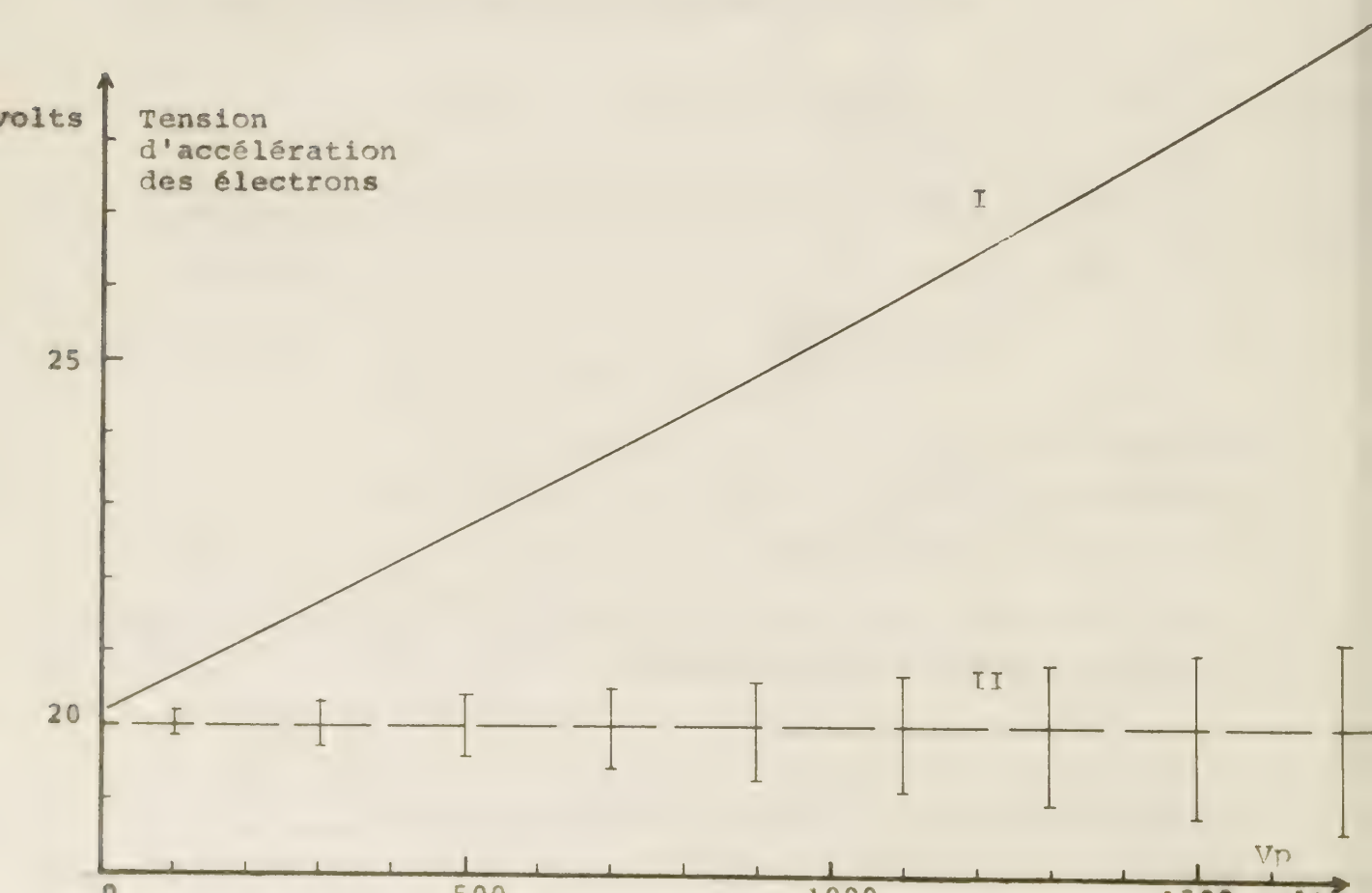


Figure 2-10. Courbe I. Tension d'accélération des electrons nécessai pour obtenir une energie moyenne de 20 eV

Courbe II. Répartition energetique des electrons en eV/

En fonction de la tension de repousseur Vr, pour une energie moyenne des electrons dans le faisceau de 20 eV, avec:

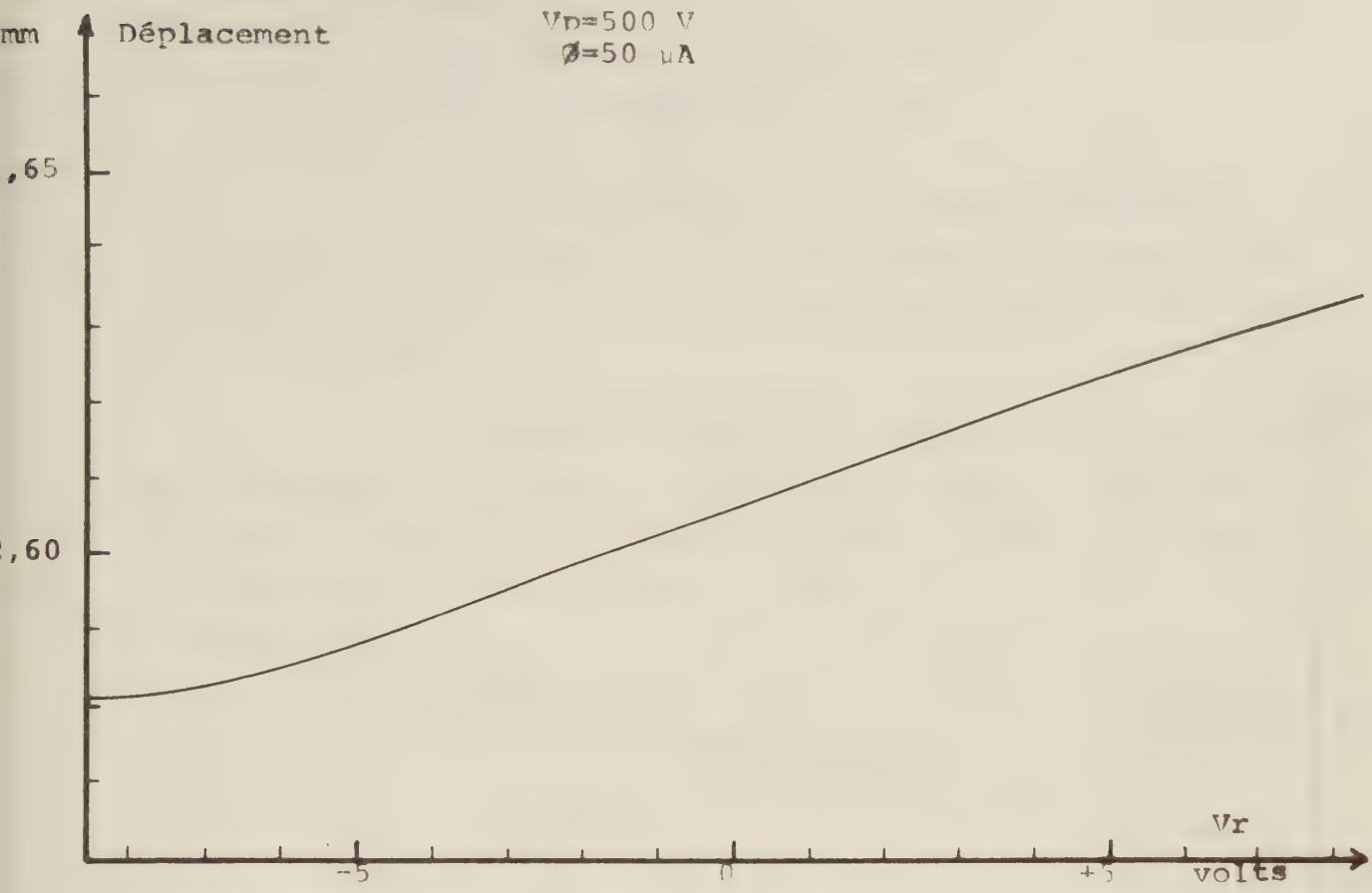


Figure 2-13. Déplacement de l'axe du faisceau

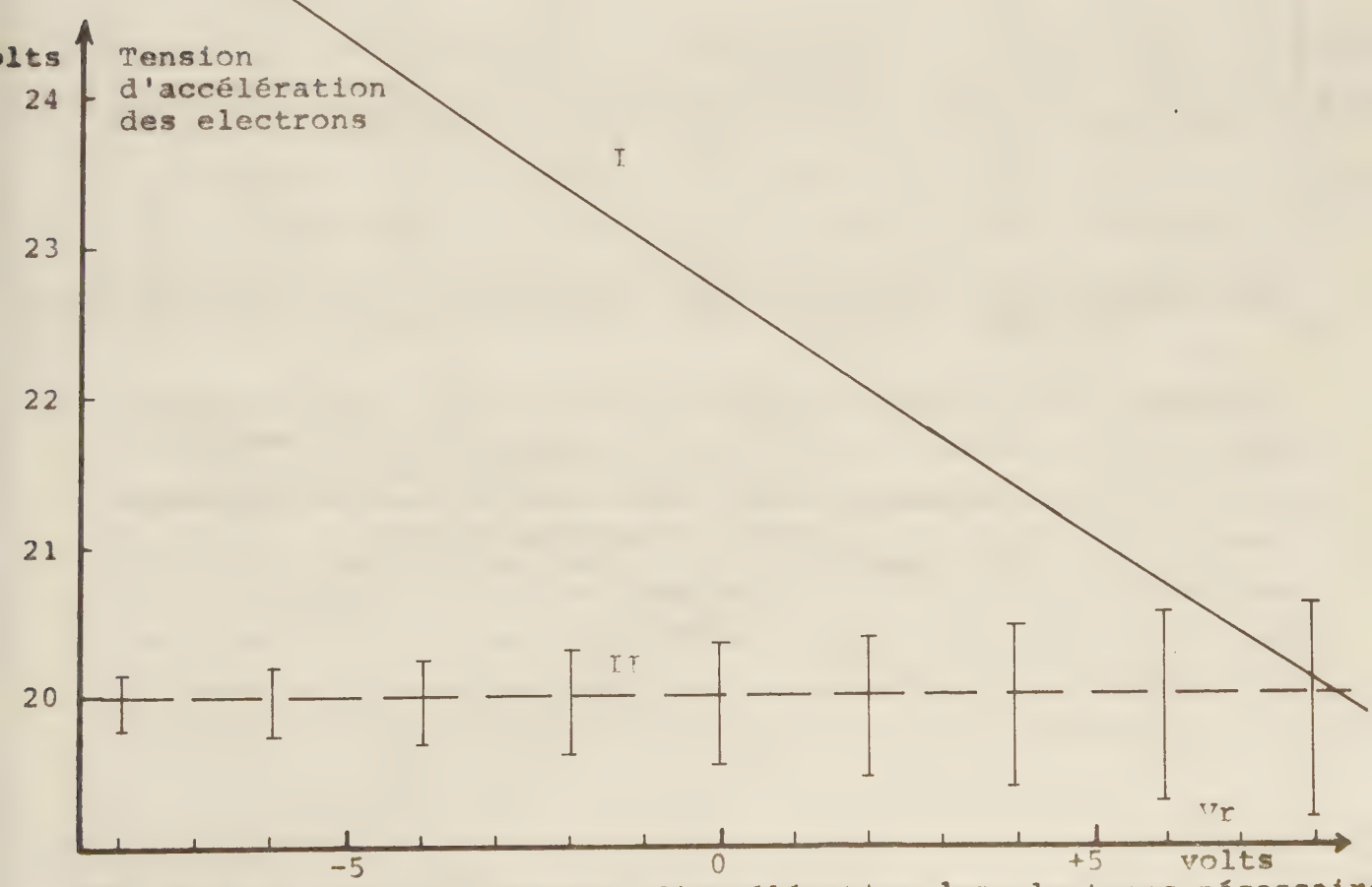


Figure 2-12. Courbe I. Tension d'accélération des electrons nécessaire pour obtenir une energie moyenne de 20 eV
Courbe II. Répartition energétique des electrons en ev/e

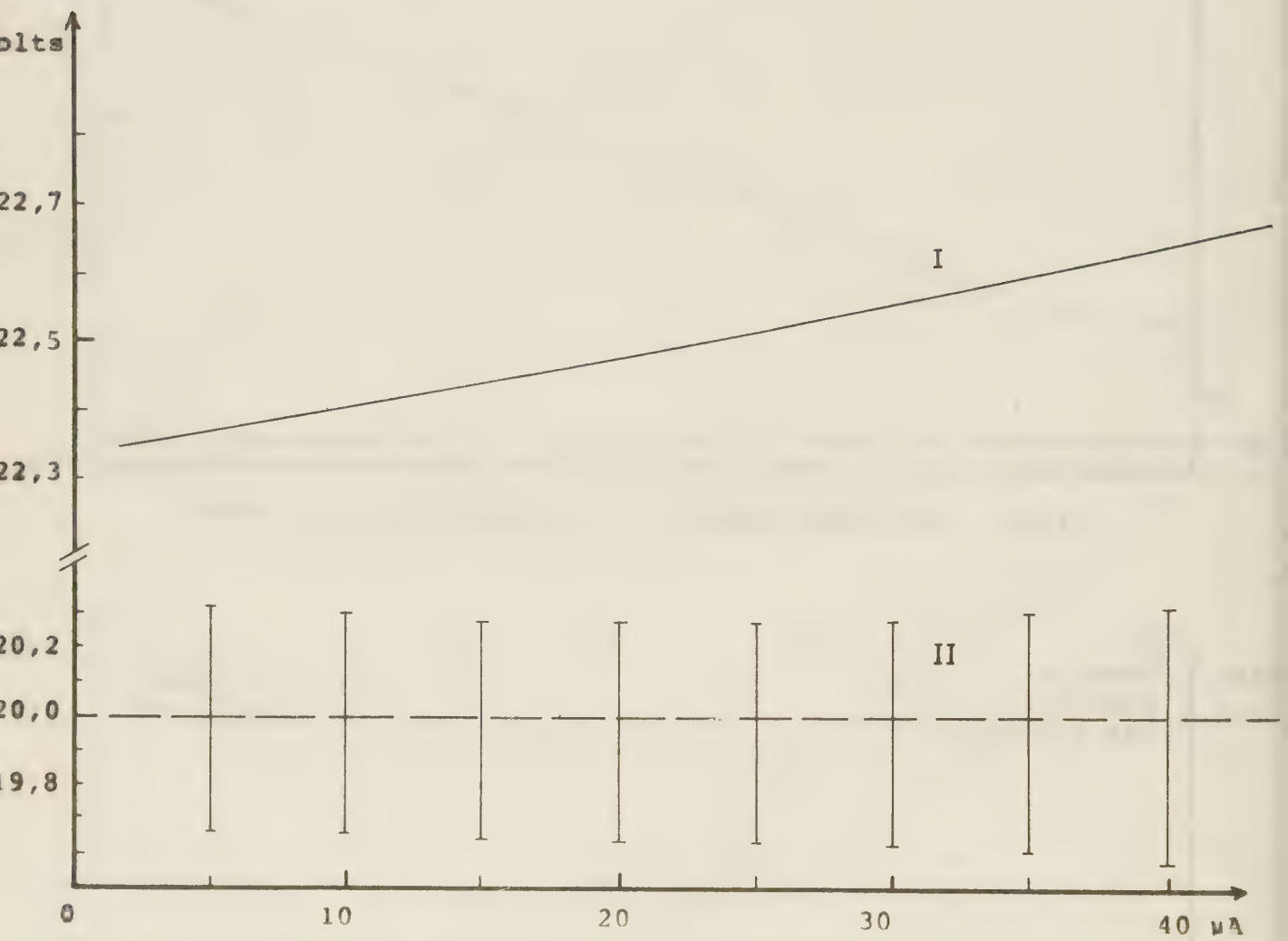


Figure 2-14. Courbe I. Tension d'accélération des electrons nécessaire pour obtenir une énergie moyenne dans le faisceau de 20 eV.
Courbe II. Répartition energétique des électrons dans le faisceau en eV/e
en fonction du flux électronique avec
Vp=500 V
Vr=0 V

- de la tension d'accélération des ions
- de la tension de repousseur
- de l'intensité du faisceau.

Ces courbes mettent en évidence l'influence de ces divers paramètres sur l'énergie des électrons. Cette influence est considérable et il n'est pas possible de ne pas en tenir compte.

Les figures 2-11 et 2-13 montrent le déplacement du faisceau d'électrons en fonction des mêmes paramètres excepté en fonction de l'intensité du faisceau pour lequel le déplacement est inférieur à 1 µm

On voit que le faisceau se déplace 0,1 de millimètre au maximum. Nous avons calculé que ce déplacement entraine une variation de 0,4 électron-volt sur l'énergie des électrons du faisceau.

2.2.3 - Vérification expérimentale

Comme la courbe d'efficacité d'ionisation, les courbes donnant les sections efficaces d'ionisation des gaz rares en fonction de l'énergie E des électrons présentent une partie quasi rectiligne de pente à l'intersection It, du prolongement de la partie rectiligne de cette dernière, avec l'axe des énergies est une constante propre au gaz rare considéré. Cette partie rectiligne a pour équation :

$$\sigma = a_o(E-It)$$

La méthode de vérification consiste à déterminer expérimentalement les intersections Ie de la partie rectiligne des courbes d'efficacité d'ionisation de l'hélium, du néon, de l'argon et du krypton pour divers potentiels de repousseur et intensité de flux. Pour chaque gaz, après avoir calculé Iec l'énergie réelle des électrons en ce point, on la comparera à l'intersection It de la courbe de section efficace.

.../...

Les points It pour les gaz rares ont été calculés à partir des résultats actuellement considérés comme les meilleurs (Réf. 20,21) de DRAPP, P.ENGLANDER - GOLDEN par une méthode de régression linéaire de coefficient de corrélation "Coef ".

On a reporté dans le tableau 2-1 les valeurs de ces coefficients pour l'Hélium, le Néon, l'Argon et le Krypton ; l'erreur indiquée pour It est l'erreur standard de la corrélation

GAZ	It en eV	en cm^2/eV	Coef.
Hélium	24,59 ± 0,01	$1,2510^{-18}$	0,9999
Néon	21,77 ± 0,04	$1,1810^{-18}$	0,9996
Argon	16,05 ± 0,04	$1,5510^{-18}$	0,9973
Krypton	14,27 ± 0,04	$2,0510^{-18}$	0,9989

TABLEAU 2-1

Nous avons mesuré les valeurs de Ie pour les mêmes gaz rares pour deux intensités du faisceau d'électrons à une tension de repousseur de - 1 volt - Par calcul, nous avons déterminé la valeur corrigée Ie_c de Ie, qui devrait être égale à It pour chaque gaz. La tension d'accélération des électrons est mesurée à ± 0,1 volt près. Le tableau 2-2 donne les résultats de ces mesures corrigées, comparés à la valeur admise comme référence. Les erreurs indiquées pour Ie et It sont les erreurs standards de la corrélation.

.../...

Gaz	V_p Volts	I - µA	Coef	Ie Volts	Iec Volts	It Volts	It - Icc Volts	$\frac{It - Iec}{It}$ %
Hélium	1058	8,95	0,9997	30,05 ± 0,02	24,47	24,59 ± 0,01	+ 0,12	0,5
	1059	44,9	0,9998	30,85 ± 0,02	24,70		- 0,11	0,08
Néon	1128	8,95	0,9996	27,39 ± 0,03	21,74	21,77 ± 0,03	- 0,03	0,01
	1129	44,9	0,9995	27,86 ± 0,04	21,63		+ 0,14	0,62
Argon	565	8,95	0,9999	19,07 ± 0,02	16,06	16,05 ± 0,04	- 0,01	0,06
	566	45,1	0,9998	19,85 ± 0,02	16,15		- 0,1	0,6
Krypton	263	8,95	0,9995	15,86 ± 0,03	14,17	14,27 ± 0,04	- 0,1	0,62
	264	45,4	0,9998	16,48 ± 0,02	14,25		- 0,02	0,01

TABLEAU 2-2

La lecture du tableau 2-2 montre que :

- l'erreur standard, sur la détermination des points Ie (tableau 2-2), est du même ordre de grandeur que celle des points It (tableau 2-1).

- les coefficients de corrélation sont quasiment les mêmes

- Si nous prenions Ie pour valeur de It, nous commettrions une erreur maximale de 6 volts. Après calculs correctifs, en assimilant It à Iec, nous réduirons cette erreur à $\pm$ 0,05volt compte non tenu de l'erreur de $\pm$ 0,1 volt sur la mesure de Vae.

En conclusion, la détermination de l'énergie des électrons se fait avec une précision absolue de $\pm$ 0,15 et quels que soient les paramètres de source.

Cette **précision** est 10 fois meilleure que celle obtenue en appliquant à notre expérimentation les méthodes de SMITH, WARREN ou HONIG (§ 1-4).

II - DETERMINATION DU FACTEUR DE COLLECTION DU SPECTROMETRE DE MASSE

Le facteur de collection est le rapport du nombre d'ions collectés au nombre d'ions formés. Il peut être calculé comme le produit des facteurs d'extraction de la source et de transmission de l'analyseur magnétique.

- Le facteur d'extraction de la source d'ions est le rapport du nombre d'ions traversant la fente objet au nombre d'ions formés.

- Le facteur de transmission de l'analyseur magnétique est le rapport entre le nombre d'ions atteignant le collecteur au nombre d'ions issus de la fente objet.

On se propose de déterminer le facteur de collection d'ions en fonction d'une part, des paramètres de source et d'autre part, de l'énergie cinétique des ions au moment de leur formation.

Pour accéder au facteur de collection, il convient de déterminer les trajectoires des ions dans la source puis dans l'analyseur magnétique. On peut alors calculer le nombre d'ions qui traverse les diverses fentes définissant le faisceau ionique (figure 1-1).

1 - Calcul de la trajectoire des ions

Le champ électrique dans l'analyseur magnétique étant nul, nous avons séparé le calcul des trajectoires dans la source d'ions et dans l'analyseur magnétique.

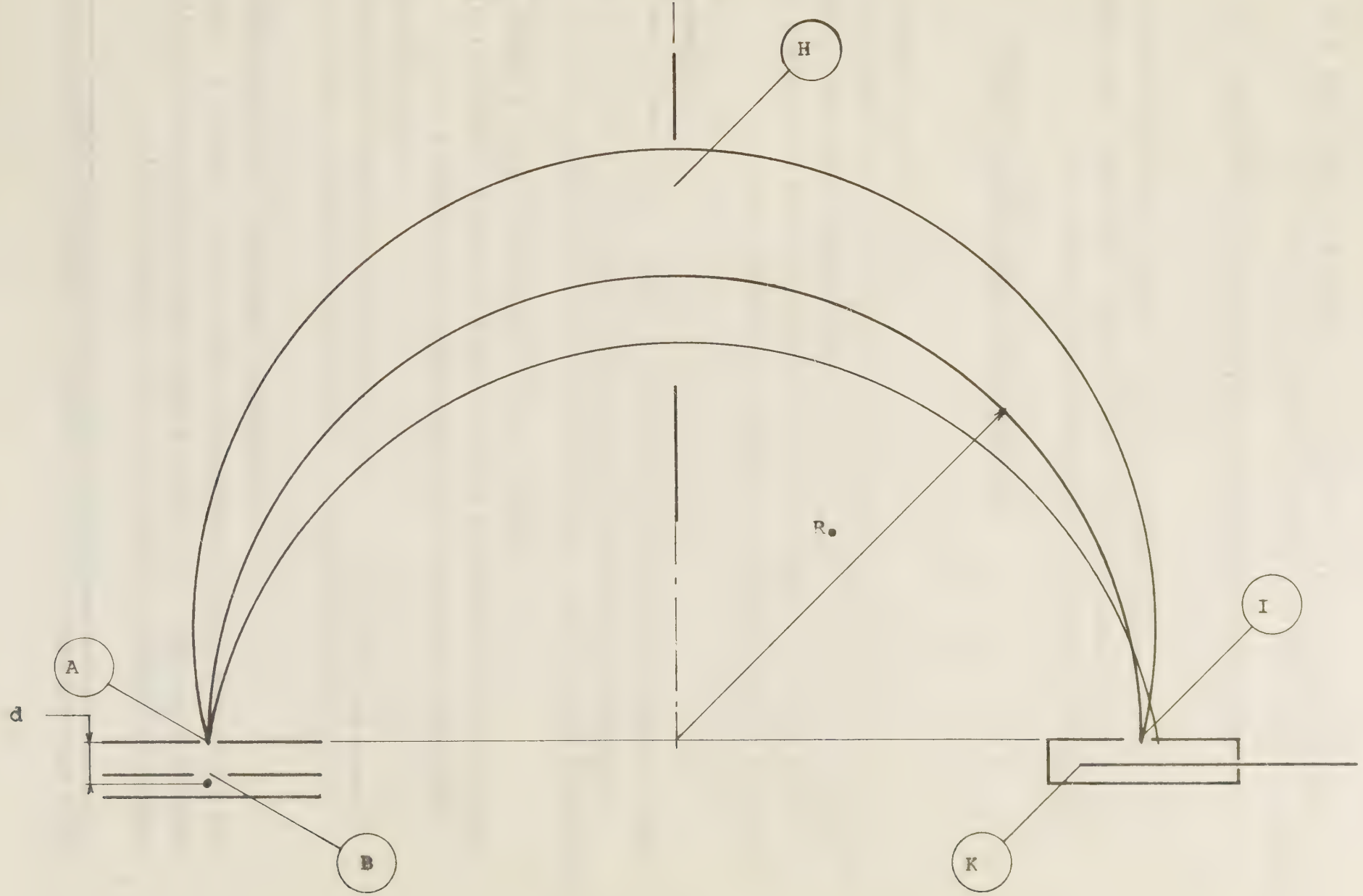
1.1 - Calcul de la trajectoire des ions dans la source

Du fait de la faible pression de gaz dans l'enceinte ($\lesssim 5\ 10^{-6}$ Torr) la densité de charge positive est toujours

.../...

Figure 1-1

Shéma du spectromètre



inférieure à 1 % de la densité de charge électronique*. Aussi, les potentiels et champs électriques calculés en supposant que les électrons se déplacent dans le vide sont encore valables dans le cas où les électrons ionisent des molécules.

L'équation du mouvement d'un ion dans des champs électrique et magnétique est donnée par la relation :

$$m\frac{d^2\vec{s}}{dt^2} = e(\vec{E}+\vec{v}\wedge\vec{B}) \qquad 2-1$$

où :

$\vec{s}$ est l'abscisse curviligne de l'ion à l'instant t,
$\vec{v}$ sa vitesse au point considéré,
e sa charge,
m sa masse,
$\vec{E}$ est le champ électrique,
$\vec{B}$ le champ magnétique au point considéré.

Comme les champs magnétiques créés par les flux d'ions et d'électrons sont négligeables vis-à-vis du champ magnétique dû à l'aimant permanent de l'analyseur, on aura :

$$\vec{B} = (0,0,B_Z) \qquad 2-2$$

OY étant la direction générale de la trajectoire des ions dans la source d'ions (fig. 1-1).

Comme nous l'avons vu (Chapitre 1), le potentiel et le flux dans la source peuvent être calculés comme si le domaine était infiniment long suivant l'axe des Z d'où :

$$\vec{E} = (E_X,E_Y,0) \qquad 2-3$$

.../...

* Le calcul a été fait en tenant compte du rapport des vitesses entre les ions et les électrons dans le cas le plus défavorable.

donc

$$\frac{dVz}{dz} = \frac{d}{dz}(f(\zeta)) \qquad 2\text{-}10$$

$$= \frac{d\zeta}{dz}\,\frac{d}{d\zeta}(f(\zeta))$$

Donc le champ au point z est égal à :

$$\vec{E} = -\left(\frac{f'(\zeta)}{g'(\zeta)}\right)^{*} \qquad 2\text{-}11$$

Le champ $\vec{E}$ n'est connu qu'en fonction de ζ , variable complexe du plan image.

Nous sommes donc ramenés à exprimer les accélérations, les vitesses et les abscisses curvilignes des ions en fonction de la variable ζ .

On a, d'après la relation 2-9 :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{d(g(\zeta))}{d\zeta}\,\frac{d\zeta}{dt} \qquad 2\text{-}12$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{d(g(\zeta))}{d\zeta}\,\frac{d\zeta}{dt} + \left[\frac{d\zeta}{dt}\right]^2 \frac{d^2(g(\zeta))}{d\zeta} \qquad 2\text{-}13$$

L'équation de la trajectoire de l'ion s'écrit :

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2}\,\frac{d(g(\zeta))}{dz} + \left[\frac{d\zeta}{dt}\right]^2 \frac{d^2(g(\zeta))}{d\zeta^2} = \frac{e}{m}\cdot -\left(\frac{\dfrac{d(f(\zeta))}{d\zeta}}{\dfrac{d(g(\zeta))}{d\zeta}}\right)^{*} + \frac{d(g(\zeta))}{d\zeta}\,\frac{d\zeta}{dt}\,\vec{B}$$

2-14

Compte tenu de la complexité des fonctions f et g , cette équation différentielle du 2ème ordre est inintégrable analytiquement.

.../...

Faute de pouvoir intégrer directement l'équation différentielle, nous supposerons que le champ électrique est constant dans un petit domaine entourant le point où il a été calculé (linéarisation de la solution).

L'équation de la trajectoire de l'ion dans ce petit domaine est alors :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{e}{m} \cdot (E_o + i\frac{dz}{dt} \cdot B_Z) \qquad 2\text{-}15$$

où E_o est le champ complexe au point z_o et dans le petit domaine où l'on examine la trajectoire de l'ion.

L'équation de la trajectoire précédente donne

$$z(t) = -i \left[\frac{E_o t}{B} - \frac{m}{eB} \cdot (v_o + \frac{iE_o}{B}) \cdot (1 - \exp(-i\frac{eBt}{m})) \right] + z_o \qquad 2\text{-}16$$

et :

$$v(t) = -i\frac{E_o}{B} + (v_o + \frac{iE_o}{B}) \exp(-i\frac{eBt}{m}) \qquad 2\text{-}17$$

où v_o est la vitesse complexe de l'ion au point z_o .

La trajectoire de l'ion ainsi calculée est d'autant plus exacte que le temps t est plus faible.

La détermination de ce temps parcours élémentaire t dépend de la masse de l'ion étudié puisque, en première approximation, son temps ta de séjour dans la source est égal à :

$$ta = d\sqrt{\frac{2m}{eVp}}$$

.../...

où d est la distance du faisceau à la fente objet A de la source (fig. 1-1), et V_p la tension d'accélération des ions.

Afin de déterminer le temps élémentaire t d'intégration de l'équation 2-15, nous avons calculé la trajectoire d'ions de diverses masses (20, 40, 70). En définissant t par la relation $t = ta/n$, quand $n \to \infty$, la trajectoire calculée tend vers la trajectoire idéale, et le facteur de collection calculé vers le facteur de collection d'ion compte tenu de la précision souhaitée (voir parag. 2), pour $n > 50$, le facteur collection calculé reste invariant.

Ce de fait, nous avons pris pour temps élémentaire $t = ta/50$ pour tous nos calculs de trajectoire.

On trouvera, figure 1-2, le tracé de quelques trajectoires dans le cas du krypton.

Dans le calcul précédent, nous avons supposé que l'ion n'avait pas de vitesse suivant l'axe Z et que sa trajectoire restait contenue dans le plan YY . Ceci suppose que l'ion est formé sans énergie cinétique dans le faisceau électronique.

Dans le cas contraire, la distribution des vitesses des ions formés avec une certaine énergie cinétique étant généralement supposée (réf. 34.35) isotrope, il faudra tenir compte de la trajectoire de l'ion suivant OZ pour calculer le facteur de collection.

Comme le champ électrique $E_Z = 0$ et que le champ magnétique n'a qu'une seule composante B_Z l'équation de la position de l'ion suivant l'axe OZ est :

$$s_Z = v_Z t + Z_o$$

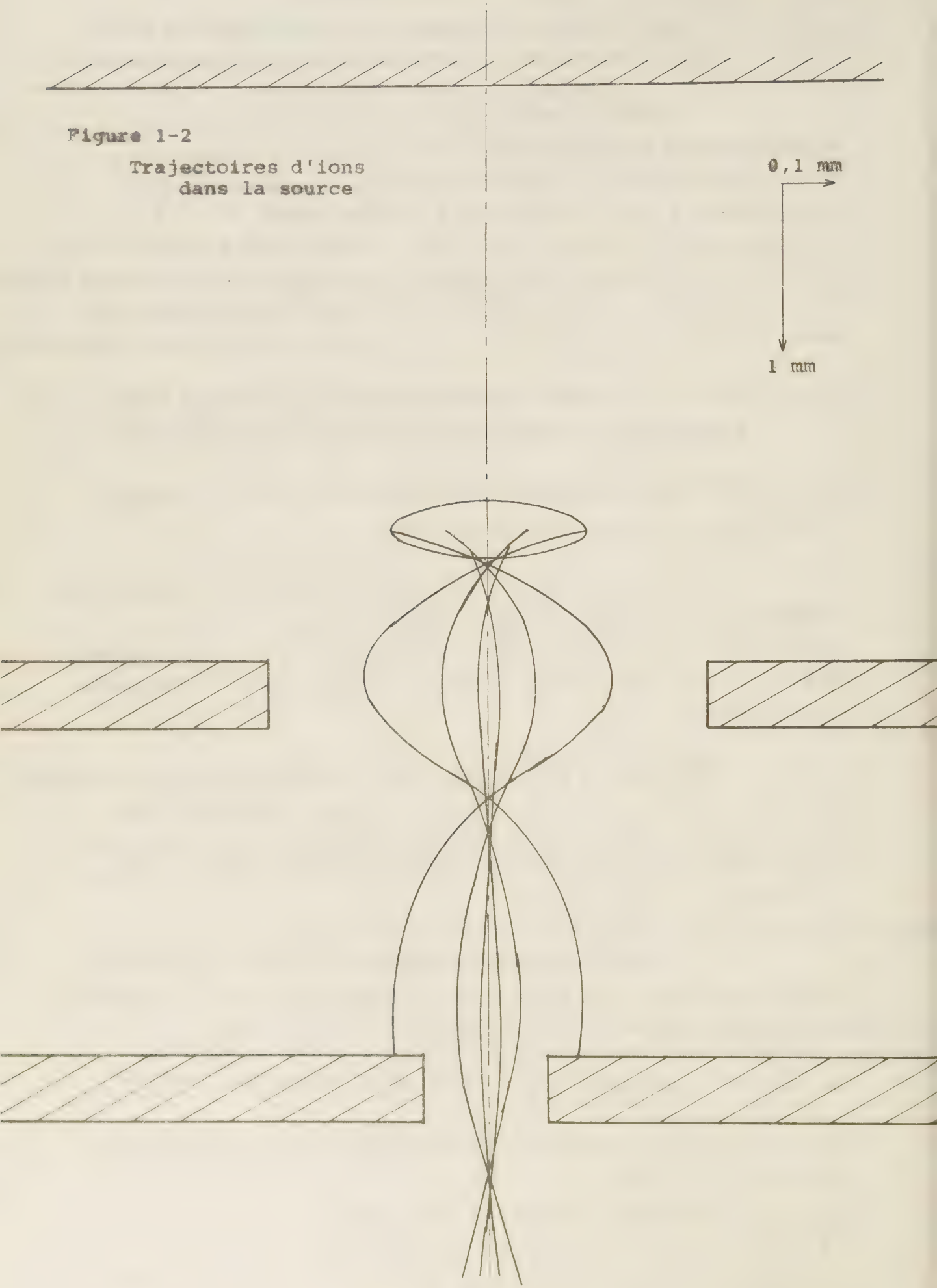
où v_Z est la composante suivant l'axe Z de la vitesse initiale de l'ion

et Z_o la position initiale de l'ion.

.../...

Figure 1-2

Trajectoires d'ions
dans la source



1.2 - Calcul de la trajectoire des ions dans l'analyseur magnétique.

Le calcul de la trajectoire des ions nous permet de déterminer la vitesse $\vec{v}\ (v_X, v_Y)$ des ions à la sortie de la fente objet de la source d'ions. La connaissance de cette vitesse permet de calculer l'angle θ que fait l'ion avec l'axe des ordonnées (fig. 2.1) :

$$\theta = \frac{v_X}{v_Y}$$

et le rayon de la trajectoire des ions dans le champ magnétique analyseur $\vec{B}$:

$$R = |\vec{v}|\ \frac{m}{eB_Z}$$

La trajectoire (circulaire) de l'ion dans l'analyseur est :

$$X = R_o.(\cos(\frac{|\vec{v}|}{\pi}t - \theta) + \cos(\theta))$$

$$Y = R_o.(\sin(\frac{|\vec{v}|}{\pi}t - \theta) + \sin(\theta))$$

2 - Calcul du facteur d'extraction de la source

L'évaluation du facteur d'extraction consiste à calculer les trajectoires des ions dans la source d'ions et à déterminer celles qui passent par les fentes.

2.1 - Calcul du facteur d'extraction des ions formés sans énergie cinétique

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la densité électronique de charge dans le faisceau est homogène. De ce fait, la densité d'ions formés dans le faisceau est, elle aussi homogène.

.../...

Pour déterminer pratiquement le facteur d'extracti des ions, la méthode consiste à diviser la coupe circulaire du faisceau électronique par le plan XY en n surfaces égales (fig. 2-1), et à calculer les trajectoires des ions se trouvant au centre de gravité de chacune de ces surfaces.

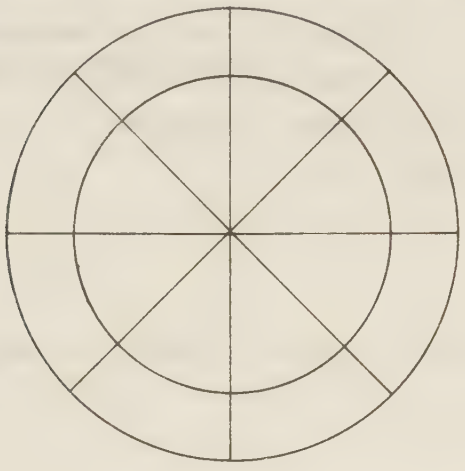


Fig. 2-1 - Exemple de décomposition pour n = 8

On associe ensuite la trajectoire de tous les ions se trouvant dans la surface élémentaire à celle des ions formés en son centre de gravité.

Il suffit alors de déterminer quelles sont, parmi ces trajectoires, celles qui passent effectivement dans la fent objet. Le calcul fournit de plus, la vitesse de l'ion à la sort de la fente objet et sa position au passage dans celle-ci.

2.2 - Calcul du facteur d'extraction des ions formés avec une certaine énergie cinétique

Le cas des ions formés avec une énergie cinétique est plus complexe puisqu'ils sont émis dans tout l'espace avec une répartition de vitesse isotrope.

La méthode consiste d'abord à calculer le facteur d'extraction de la source pour des ions émis dans m directions dans le plan XY à partir des centres de gravité des surfaces définies plus haut (fig. 2-1), en fonction de l'amplitude de leur vitesse initiale. On assimile la trajectoire de tous les

.../...

ions émis dans le secteur S (représentés par - - - - →)
à la trajectoire de l'ion pour lequel on la calcule (représenté par ——→).

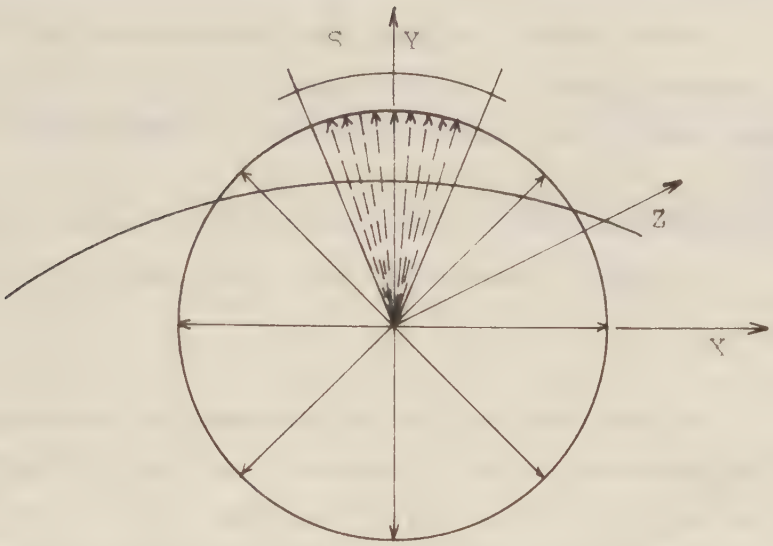
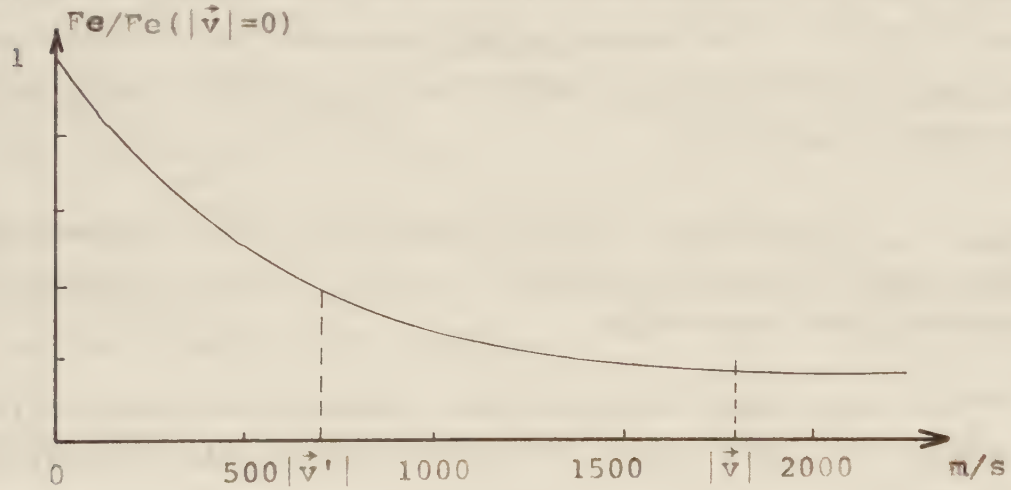


Figure 2-2

Le calcul permet de tracer la courbe du facteur d'extraction Fe en fonction de la vitesse $|\vec{v}|$ des ions au moment de leur formation pour ceux dont la composante des vitesses est nulle suivant la direction Z (fig. 2-3)



$Fe(|\vec{v}|=0) = 0,437$ Figure 2-3

Variation du facteur d'extraction d'ions de masse 28 sans composante de vitesse suivant l'axe Z en fonction de la vitesse initiale de l'ion pour m = 8 et n = 25.

.../...

Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que les champs magnétique et électrique n'avaient pas d'influence sur la trajectoire des ions ayant une composante des vitesses suivant Z .

Soient l'ensemble des ions émis avec une vitesse $\vec{v}$ (v_X, v_Y, v_Z)

La détermination du facteur d'extraction de cette catégorie d'ions consiste à étudier la trajectoire des ions émis dans le plan x y avec une vitesse $\vec{v}'$ $(v_X, v_Y, 0)$
Le facteur d'extraction de tels ions se calcule en reportant sur la courbe de la figure 2-3 la valeur absolue de $\vec{v}'$

Le facteur d'extraction des ions ayant une vitesse initiale $\vec{v}$ isotropte au moment de leur formation est l'intégra calculée sur la méthode de SIMPSON de la courbe de la figure 2- entre 0 et $|\vec{v}|$. On norme cette intégrale par facteur d'extrac tion que l'on obtiendrait pour des ions formés sans énergie cinétique ($|\vec{v}| = 0$).

Ce calcul serait rigoureux si les fentes de la source d'ions étaient infinies. En fait, il est nécessaire d'apporter une correction :

1 - D'une part, pour les ions qui passeraient dans la fente objet s'ils n'avaient pas de composante de vitesse suivant l'axe des Z

2 - D'autre part, pour ceux qui sont effectivement collectés grâce à cette composante Z des vitesses (fig. 2-4).

.../...

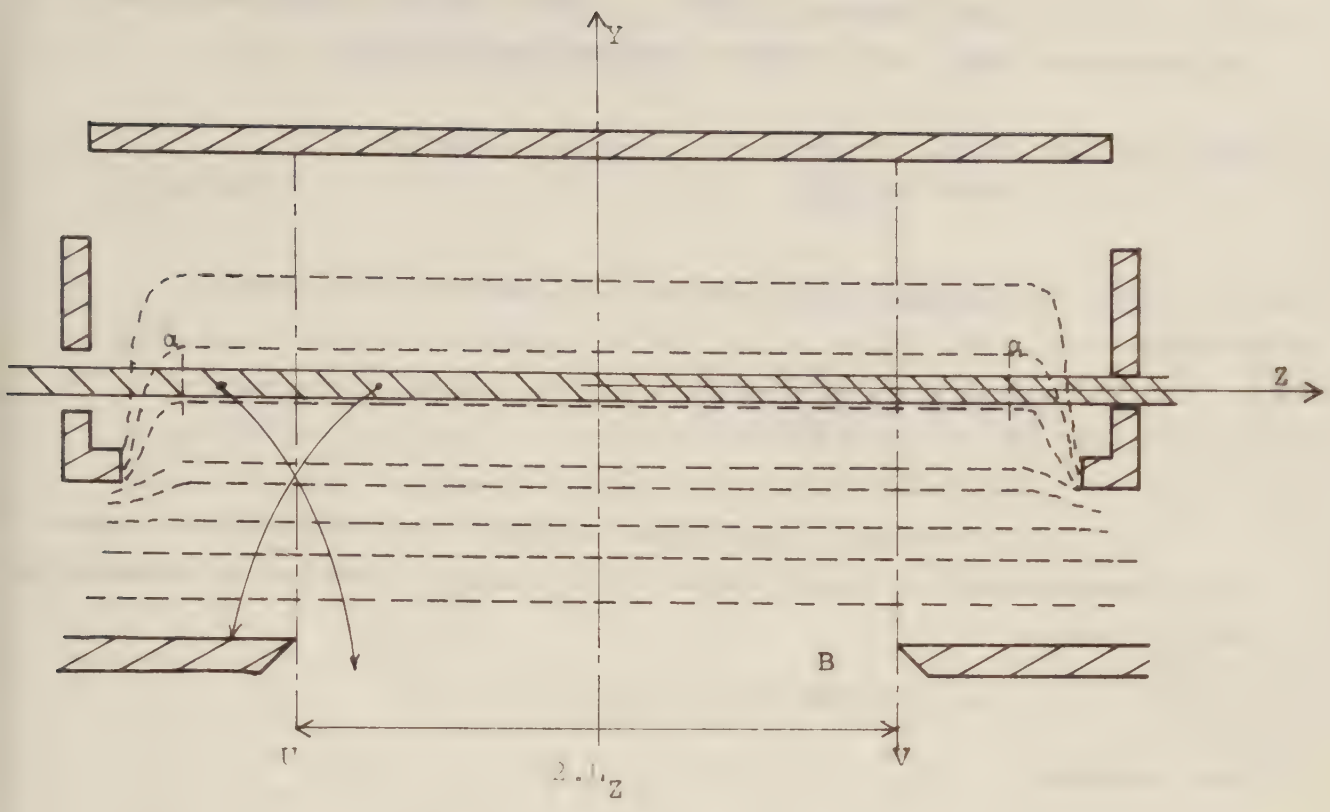


Figure 2-4

Schéma de l'influence de la composante Z des vitesses des ions sur le facteur d'extraction de la source d'ions.

Comme le montre la figure 2-4, les champs et les potentiels restent homogènes au-delà de la fente d'extraction B sur une longueur de 1,5 mm.

Soit un ion formé :

- en α , lisière des effets de bord,
- avec une vitesse $\vec{v}$ $(0,0,v_Z)$ dont la composante v_Z tend à le ramener dans l'axe de la source,
- avec une énergie cinétique $Eci = \frac{1}{2} m|\vec{v}|^2$

et tel que Vp soit son potentiel d'accélération.

.../...

Cet ion atteindra le plan de la fente objet après un temps ta égal, en première approximation à :

$$ta = d\sqrt{\frac{2m}{eVp}}$$

La variation de la cote de cet ion sera :

$$Z = 2d\sqrt{\frac{Eci}{eVp}}$$

L'énergie cinétique minimum pour qu'un ion formé en α passe dans la fente objet est, compte tenu de la géométrie de la source :

$$Eci = 0{,}04eVp$$

Par exemple :

Pour CH_3^+ : Eci = 5I eV
Pour N^+ : Eci = 63 eV
Pour SiH_3^+ : Eci = 28 eV
Pour PH_2^+ : Eci = 27 eV

Pour toute énergie cinétique Eci $\leqslant$ 0,04 e Vp, il y aura exacte compensation entre les deux processus décrits plus haut. Pour des valeurs de l'énergie cinétique supérieure à 0,04 eVp, la compensation sera d'autant meilleure qu'on sera proche de cette borne.

3 - Calcul du facteur de transmission de l'analyseur magnétique

Le calcul de la trajectoire des ions nous permet de déterminer la vitesse $\vec{v}\ (v_X, v_Y, v_Z)$ des ions issus des centres de gravité des surfaces élémentaires ainsi que leur point de passage dans la fente objet (figure 3-1).

Dans un premier temps, nous ne calculerons que la trajectoire des ions ayant une composante de vitesse nulle suivant Z . Nous étudierons ensuite la correction à apporter pour tenir compte de cette composante.

.../...

3.1 - Calcul du facteur de transmission pour les ions formés sans énergie cinétique.

La trajectoire de ces ions reste contenue dans le plan XY .

Le schéma 3-1 montre la trajectoire idéale d'un ion qui, émis au centre de la fente objet avec une composante de vitesse v_X nulle, a une composante de vitesse v_Y telle qu'il passe au milieu de la fente de définition et au milieu de la fente objet. Le rayon de la trajectoire est Ro.

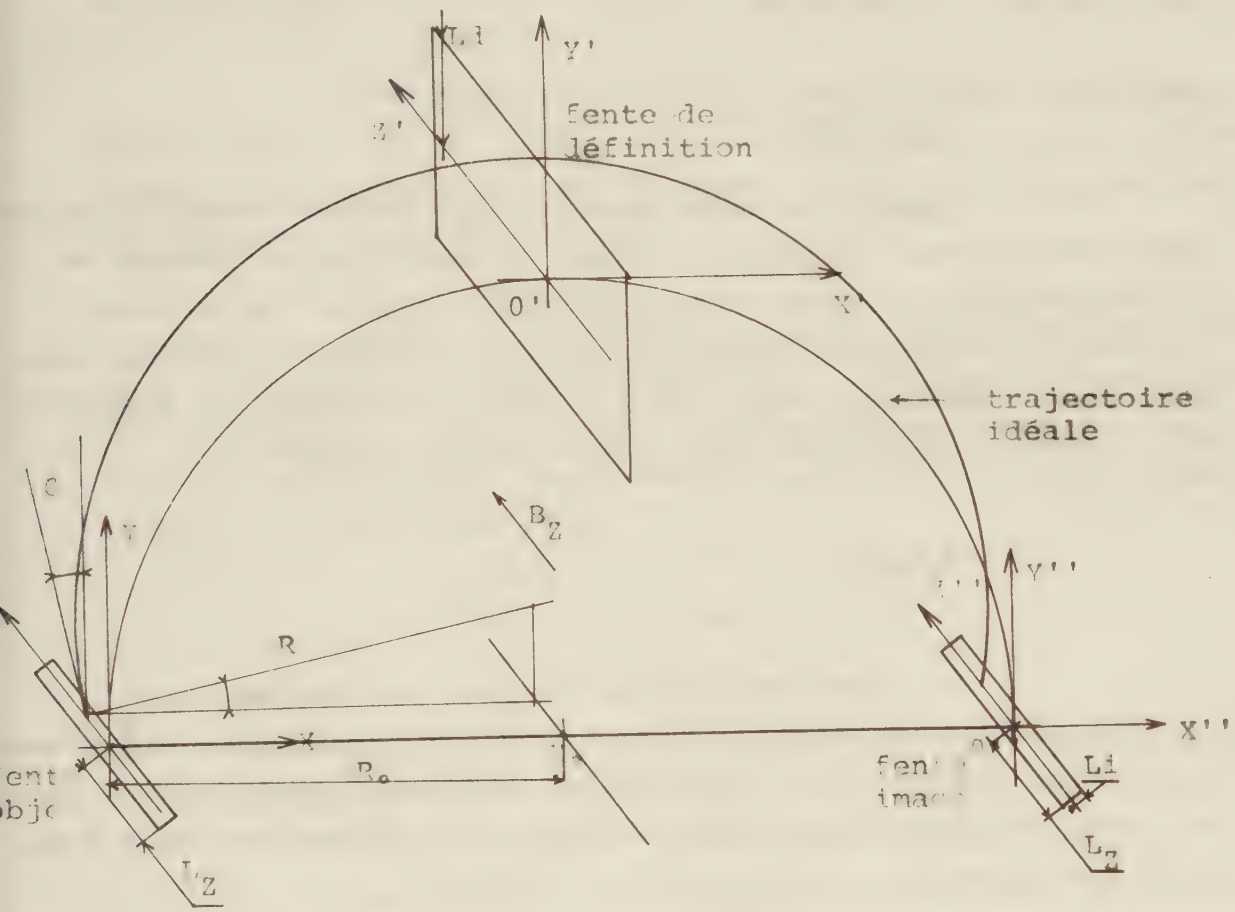


Schéma 3-1

Soit un ion sortant de la fente objet avec une vitesse $\vec{v}$ (v_X, v_Y) ou un point quelconque d'abscisse x. L'angle que fait sa trajectoire avec le plan ZOY

$$\theta = \frac{v_X}{v_Y}$$

.../...

Le rayon de sa trajectoire dans l'analyseur :

$$R = |\vec{v}| \frac{m}{eB_z}$$

La position du centre du cercle de la trajectoire étant :

$$X = R.\cos(\theta)$$

$$Y = R.\sin(\theta)$$

Soit Ld la demi-largeur de la fente de définition et Li la demi-largeur de la fente image.

Pour que l'ion passe dans la fente image, il faut que l'on ait la relation

$$2.R.\cos(\theta) + X - 2.R_o \leq Li$$

Comme les demi-largeurs des fentes image et objet sont toutes deux égales à 0,25 mm, la position du centre de la trajectoire des ions effectivement collectés se trouve toujours sensiblement dans le plan de la fente de définition. Dans ces conditions, pour que les ions traversent la fente de définition, il faut que soit vérifiée la relation :

$$|R.(\sin(\theta) + 1) - R_o| \leq Ld$$

La détermination du facteur de transmission s'effectue en examinant la trajectoire des ions qui, issus des centres de gravité des surfaces élémentaires étant passés dans la fente objet, passent dans la fente de définition puis dans la fente image.

3.2 - Calcul du facteur de transmission pour les ions formés avec énergie cinétique.

Pour calculer le facteur de transmission de ces ions on commence par faire le calcul sans tenir compte de la composante de la vitesse initiale suivant l'axe Z (paragraphe précédent). On calcule ensuite le déplacement suivant l'axe Z de l'ion formé avec une composante de vitesse v_Z . Le problème est de déterminer quels sont les ions qui sont arrêtés par

la fente image.

Soit un ion sortant avec une vitesse $\vec{v}\ (v_X, v_Y, v_Z)$ de la fente objet en un point de cote Z_o . Si t est son temps de séjour dans l'analyseur, il passera dans le plan de la fente image au point de cote

$$Z = Z_o + v_Z t$$

Soit $|Z_o min|$ le point extrême tel qu'un ion dont la vitesse au moment de sa formation $\vec{v}_o(0,0,v_Z)$ passe juste dans la fente image. Tous les ions formés avec une vitesse $\vec{v}_o\ (0,0,v_Z)$ en des points de cote $|Z| < |Z_o min|$ passeront dans la fente image.

Les ions qui passent dans la fente objet au niveau des plans U et V (fig. 2-4) ne passeront pas dans la fente image si la composante v_Z de leur vitesse les éloigne du plan de symétrie du spectromètre.

Soit Zi l'ordonnée du point de passage de l'ion dans le plan de la fente image et L_Z les demi-longueurs des fentes objet et image. Comme la répartition initiale des vitesse est indiquée, les ions passant dans la fente image seront ceux tels que :

$$|Z_o - L_Z| < |\vec{v}_o| . \cos(\theta_Z) . t$$

où θ_Z est l'angle que fait la vitesse $|\vec{v}_o|$ de l'ion au moment de sa formation avec l'axe des Z

Le facteur de transmission des ions formés avec énergie cinétique sera :

$$Ft = \frac{Ft_o . (L_Z - |\vec{v}_o| t) - Ft_o |\vec{v}_o| t . 2 . \int_0^{\pi} \cos(\theta_Z) d\theta_Z}{L_Z}$$

où Ft_o est le facteur de transmission calculé en supposant que les fentes ont une longueur infinie,

.../...

d'où :

$$Ft = Ft_o.(1 + (\pi - 1).|\vec{v}_o|/L_Z)$$

4 - Vérification expérimentale

Soit σim la section efficace d'ionisation d'une molécule M soumise à un bombardement électronique d'énergie E.

Le courant d'ions mesuré au collecteur dû à l'ionisation de cette molécule par un bombardement électronique d'énergie E est égale à :

$$i = \phi e.l.Fc.Nm.\sigma im \qquad 4-1$$

où i est l'intensité du flux d'ions collectés
l la longueur active du faisceau
Fc le facteur de collection du spectromètre pour le point de fonctionnement de la source pour la masse m
Nm la densité de molécules de la cible. S'il s'agit d'un mélange :

$$Nm = N.Cm$$

où Cm est la concentration de la molécule M
N la densité totale de la cible.

La vérification expérimentale du calcul de Fc consiste à tester des mélanges de gaz de composition connue, telles que les sections efficaces d'ionisation des constituants soient connues, et à comparer pour chacun d'eux, le facteur de collection expérimental à celui calculé.

Compte tenu de la différence de traitement importante pour le calcul du facteur de collection d'ions du

.../...

spectromètre de masse entre les ions formés avec ou sans énergie cinétique initiale, nous avons séparé l'exposé de chaque cas.

4.1 - Cas des ions formés sans énergie cinétique initial.

Les ions formés sans énergie cinétique initial sont ceux issus d'atomes, de molécules monoatomiques ou de molécules non fragmentées par le bombardement électronique.

Pour vérifier le calcul du facteur de collection, nous avons utilisé un mélange de gaz rares, obtenu par pesée sous vide, de composition suivante :

Hélium	: 22,84 %	± 0,01 %
Néon	: 24,49 %	± 0,01 %
Argon	: 24,96 %	± 0,01 %
Krypton	: 27,71 %	± 0,01 %

Nous avons comparé les facteurs de collection calculés avec ceux obtenus expérimentalement pour l'argon le néon et le krypton. Nous avons choisi comme valeur de référence pour les sections efficaces d'ionisation, les résultats des travaux de P. RAPP, P. ENGLANDER, J. GOLDEN (réf. 20).

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus pour les paramètres de sources suivant :

- Intensité électronique : 8,95 µA
- Tension d'accélération des électrons : 50,4 volts
- Tension de repousseur d'ion variant de -7 à +8 volts.

.../...

Gaz	Tension d'accélération des ions volts ± 1 V	Potentiel de repousseur volts ± 0,1 V	Energie moyenne des électrons eV ± 0,15eV	Section efficace d'ionisation réf.(20) 10^{-18} cm2	Facteur de collectio		
					Expérimental	Calculé	Eca rela %
Néon	1130	- 7	42,6	2,57	0,31	0,32	3,
	1129	- 4	43,7	2,67	0,36	0,38	5,
	1128	- 1	44,8	2,81	0,38	0,40	5
	1126	+ 2	45,9	2,93	0,37	0,38	2,
	1125	5	47,0	3,05	0,35	0,36	2,
	1124	8	48,1	3,17	0,34	0,34	0
Argon	567	- 7	45,3	24,9	0,28	0,28	0
	566	- 4	46,4	25,0	0,38	0,40	5
	565	- 1	47,5	25,1	0,45	0,46	2,
	566	2	48,8	25,3	0,44	0,44	0
	562	5	49,7	25,4	0,43	0,42	2,
	561	8	50,8	25,5	0,50	0,50	0
Krypton	272	- 7	46,7	37,3	0,11	0,1	10
	271	- 4	47,8	37,6	0,12	0,12	0
	270	- 1	48,9	37,9	0,17	0,16	6,
	269	+ 2	50,0	38,3	0,16	0,16	0
	268	+ 5	51,1	38,6	0,15	0,14	7,
	267	+ 8	52,2	40	0,12	0,12	0

Les facteurs de collection calculés ont été obte en divisant en 50 surfaces élémentaires la coupe circulaire d faisceau d'électrons par le plan xy.

De ce fait, la précision absolue du facteur de collection est au maximum de 0,02,soit une précision relative de l'ordre de :

5,7 % pour le néon
5 % pour l'argon
10 % pour le krypton.

.../...

D'une manière générale, la comparaison calcul expérience conduit à des précisions meilleures que celle à laquelle on pouvait s'attendre avec le découpage en 50 surfaces élémentaires que nous avons effectué. La figure 3-3 qui montre une partie de la coupe du faisceau en fait bien comprendre la raison :

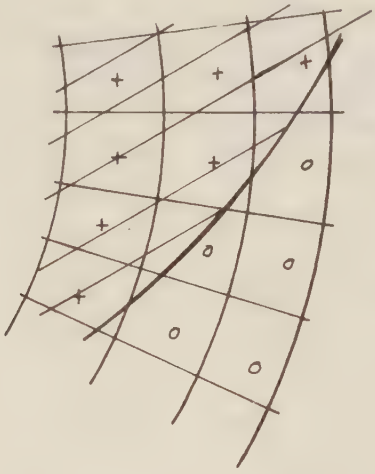


Figure 3-3

- Les croix représentent les surfaces élémentaires dans lesquelles les ions formés sont réputés, par le calcul, ne pas être collectés ; les ronds définissent les surfaces dans lesquelles sont produits des ions que le calcul suppose collectés.
- La partie non hachurée représente la surface effective dans laquelle sont produits les ions collectés. On voit que, compte tenu du fin découpage effectué, il a compensation presque parfaite entre la somme des surfaces effectives correspondant à des ions non collectés mais se trouvant dans des surfaces élémentaires calculées comme étant collectés et la somme des surfaces élémentaires ayant la propriété opposée.

Pour complèter la vérification, nous avons calculé les sections efficaces d'ionisation de l'argon en calant nos résultats sur la section efficace de l'argon, pour une énergie des électrons incidents 100 eV, mesurée par RAPP (réf. 20).

.../...

La figure 3.2 représente la variation du facteur de collection d'ions en fonction de la tension d'accélération des ions.

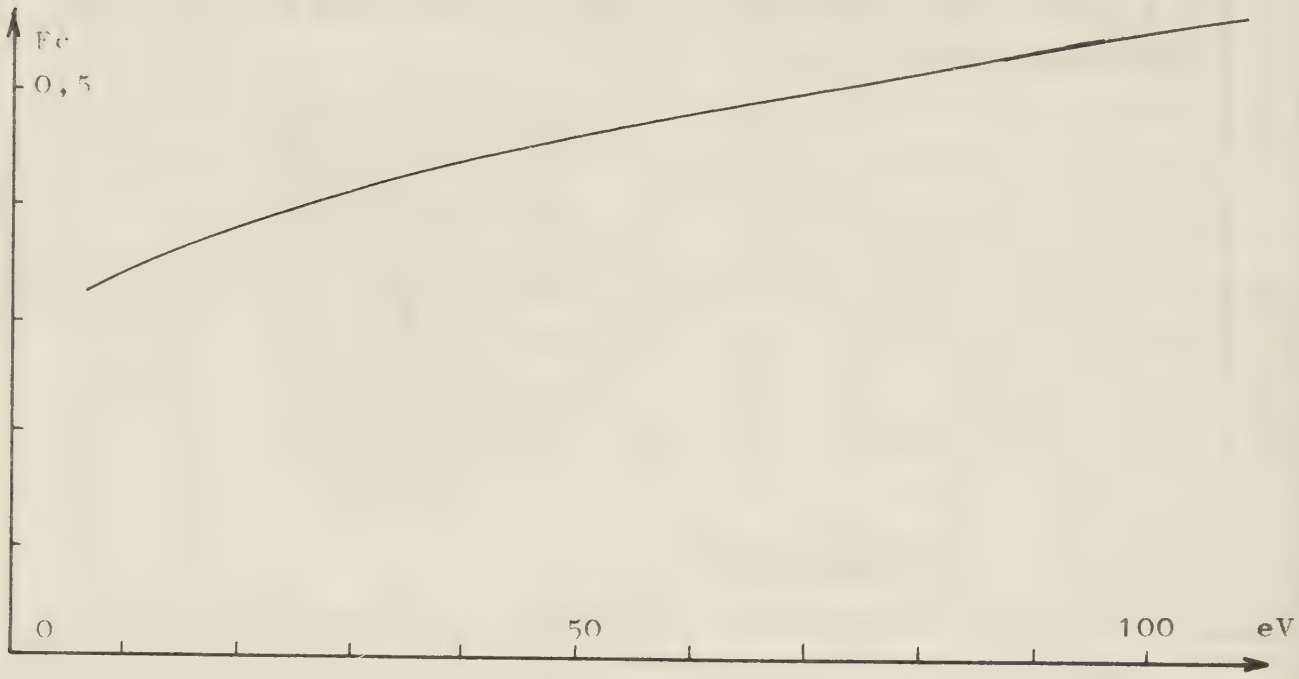


Figure 3-2

Variation du facteur de collection en fonction de l'énergie des électrons.

.../...

ARGON

1	2	3	4
95	28,6	28,5	28,5
90	28,6	28,5	28,15
85	28,5	28,5	27,84
80	28,4	28,3	27,44
75	28,2	28,1	26,99
70	27,7	27,8	26,5
65	27,3	27,5	25,99
60	26,6	27,2	25,48
55	26	26,2	24,97
50	25,4	26,5	24,39
45	24,9	26,0	23,51
40	23,9	24,7	21,94
35	21,7	22,2	19,29
30	18	18,3	15,52
28	16	16,3	13,745
26	14,1	14,2	11,84
24	11,8	11,8	9,72
22	9,33	9,67	7,564
20	6,28	6,52	5,072
19,5	5,47	5,9	4,363
19	4,60	5,05	3,7
18,5	3,78	4,08	3,0
18	2,94	3,09	2,46
17,5	2,12	2,45	1,749
17	1,34	1,685	1,188
16,5	0,67	0,976	0,677
16	0,20	0,476	0,335

TABLEAU 3-2

1 - Energie des électrons en eV.

2 - Section efficace de référence (réf. 20) en 10^{-18} cm2.

3 - Notre expérimentation en tenant compte du facteur de collection en 10^{-18} cm2.

4 - Notre expérimentation sans tenir compte de la variation du facteur de collection avec l'énergie des électrons en 10^{-18} cm2.

Nous avons reporté dans le tableau 3-2 la variation de la section efficace d'ionisation de l'argon en fonction de l'énergie des électrons :

Colonne 2 : Les résultats de RAPP, ENGLANDER et GOLDEN.

Colonne 3 : Nos résultats en tenant compte de la variation du facteur de collection en fonction de l'énergie des électrons.

Colonne 4 : Nos résultats sans tenir compte de la variation du facteur de collection en fonction de l'énergie des électrons.

.../...

Les résultats de la colonne 3 sont identiques à ceux de RAPP à 4 % en moyenne, alors que ceux de la colonne 4 diffèrent en moyenne de 15 à 20 %.

4.2 - Cas des ions formés avec énergie cinétique initiale

Considérons le cas simple d'une molécule diatomique AB ionisée puis dissociée :

$$AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$$
$$AB^+ \rightarrow A + B^+$$

l'ion B^+ ayant une certaine énergie cinétique Eci aura un potentiel d'apparition PA (B^+) Eci :

$$PA(B^+)_{Eci} = \Delta Hf(A) + \Delta Hf(B^+) - \Delta Hf(AB) + \frac{M_{AB}}{M_A} Eci$$

où les ΔHf sont les chaleurs de formation des différents produits dans l'état électronique où ils apparaissent et où les M sont les masse moléculaires. L'équation conduit à une variation linéaire de pente 1 du PA en fonction de l'énergie cinétique totale. Elle a été vérifiée par différents auteurs qui utilisaient la méthode du potentiel retardateur (réf. 36 à 40).

Autrement dit, la section efficace globale d'ionisation du fragment B^+ est la somme des sections efficaces d'ionisation du fragment B^+ ayant diverses énergies cinétiques. Pour pouvoir mesurer la section efficace d'ionisation du fragment B^+, il sera nécessaire de disposer d'un appareillage capable de mesurer les courbes d'efficacité d'ionisation de ce fragment, en fonction de l'énergie cinétique.

Notre appareillage ne nous permettant pas d'effectu de telles mesures, nous n'avons pas pu vérifier les calculs sur le facteur de collection d'ions formés avec énergie cinétiqu

III - DETERMINATION DES POTENTIELS D'APPARITION D'IONS ET DES SECTIONS EFFICACES D'IONISATION

La détermination des potentiels d'apparition d'ions et des sections efficaces nécessite :

1°) de bien connaître les gaz que nous étudions afin d'éviter toute interférence entre l'ion étudié et des ions provenant d'autres molécules susceptibles de polluer l'échantillon.

2°) de mesurer avec certitude les paramètres de source d'ions.

3°) d'exploiter les résultats bruts obtenus à partir des méthodes décrites dans les chapitres I et II

1 - Les gaz

Les gaz étudiés proviennent tous de la société L'AIR LIQUIDE.

1.1 - Les corps purs

1.1.1. - Les gaz rares et l'azote sont purs à 99,995 %.

1.1.2. - Le méthane est pur à 99,95 % .

Compte tenu du caractère particulier du silane et de la phosphine, nous rappelerons brièvement les propriétés physiques, les méthodes de fabrication utilisées et les résultats d'analyse obtenus par des moyens conventionnels.

1.1.3. La phosphine :

1.1.3.1. Propriétés physiques de la phosphine et de ses fragments

.../...

Poids moléculaire 34

Chaleur de formation de PH_3 ΔHf 298 °K ..... 5.5 $\pm$0,4 kcal/mol

" " " " PH_2 ΔHf 298 °K ..... 30.1 $\pm$ 23 kcal/mol

" " " " PH ΔHf 298 °K ..... 60.6 $\pm$ 8 kcal/mol

" " " du gaz idéal P ΔHf 298 °K ..... 79.8 $\pm$0,05 kcal/mol

Pression critique ..... 51,3 °C

Température critique ..... 64,5 Ata

Densité à 20 °C 1,146

Toxicité : dose l'étale : 0,3 vpm pendant 8 heures.

La phosphine ne se décompose quasiment pas à la température ambiante mais s'enflamme spontanément à l'air au-dessus de 125 °C.

1.1.3.2. Préparation

La phosphine est préparée, entre autre, dans un réacteur chimique par action d'acide sulfurique dilué à 50 % sur du phosphure de zinc.

La solution est portée à ébullition. Les vapeurs qui se dégagent sont un mélange de phosphine, d'acide et de vapeur d'eau principalement . Elles passent :

a) dans un réfrigérant à eau froide qui piège les gouttes d'acide et d'eau entraînées par la vapeur,

b) dans un piège froid maintenu à - 15°C qui assèche le gaz,

c) sur un tamis moléculaire 5A qui achève la déshydratation et décarbonate le produit.

La purification finale du produit est obtenue par dégazage de la phosphine à l'état solide (- 196°C).

.../...

1.1.3.3. L'analyse :

Les teneurs d'impuretés détectées dans le gaz que nous avons utilisé sont :

H_2	<	15 vpm	CH_4	<	1 vpm
O_2	Négligeable		C_2H_6	<	0,5 "
N_2	<	50 "	C_3H_8	<	0,5 "
CO_2	Négligeable		C_2H_2	<	0,5 "
SH_2	<	20 "	C_3H_6	<	0,5 "
AsH_3	<	20 "	H_2O	=	18 "

Le produit obtenu a une pureté globale minimale de 99,97 %.

Les impuretés dont les ions sont susceptibles de se superposer aux pics de la phosphine (C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, SH_2) ont une teneur globale inférieure à 25 vpm. A cette teneur, ils ne peuvent intervenir dans les signaux observés.

1.1.4. Silane

1.1.4.1. Propriétés physiques du silane et de ses fragments

Poids moléculaire

$Si^{28} H_4$ (92,21 %) 32

$Si^{29} H_4$ (4,70 %) 33

$Si^{30} H_4$ (3,09 %) 34

Chaleur de formation

SiH_4 Δ Hf 298 °K ..... 7,3 $\pm$ 0,3 kcal/mole

SiH_3 Δ Hf 298 °K .....

SiH_2 Δ Hf 298 °K .....

SiH Δ Hf 298 °K ..... 90 $\pm$ 2 kcal/mole

Si Δ Hf 298 °K .....107,5 $\pm$ 1 kcal/mole

Pression critique ..... 47,8 atm

Température critique ..... - 4 °C

Densité à 20°C ..... 1,44 g/l

.../...

Le silane ne se décompose quasiment pas à la température ambiante mais s'enflamme spontanément à l'air.

1.1.4.2. Préparation

Le silane est obtenu, entre autre, par réaction du tétrachlorure de silicium avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium en solution dans de l'éther (mélange de tétra-éthylène glycol et de dyéthylène glycol).

Le silane passe :

- dans un condenseur à contre-courant à alcool où sont piégées les vapeurs d'éther et de $SiCl_4$,

- dans un piège froid à - 75°C où se piègent les traces de $SiCl_4$.

Il est stocké solide dans un réservoir cryogénique (azote liquide) avant distillation.

Après réchauffage, le silane liquide subit une double distillation destinée à parfaire sa purification.

Le silane distillé est cryopompé dans une bouteille de stockage.

1.1.4.3. Analyses

L'échantillon qui nous a été fourni contenait :

O_2	Négligeable		C_3H_6	<	1 ppm vol
N_2	<	1 " "	C_3H_8	<	1 " "
CH_4	=	30 " "	i C_4H_{10}	<	1 " "
C_2H_4	=	500 " "	n C_4H_{10}	<	1 " "
C_2H_6	=	40 " "	CO_2	Négligeable	
C_2H_2	≈	1 " "	H_2O	≃	12 " "

.../...

La teneur globale des impuretés susceptibles d'interférer avec nos mesures est inférieure à 700 vpm donc négligeable.

1.2 - Les mélanges

1.2.1. Mélanges de gaz rares azote et méthane

Les mélanges de gaz rares, d'azote et de méthane sont obtenus par pesée sous vide.

Les compositions des mélanges :

- gaz rares

Hélium	22,84 %
Néon	24,49 %
Argon	24,96 %
Krypton	27,71 %

- azote - argon

Azote	49,53 %
Argon	50,47 %

- méthane - argon

Méthane	53,22 %
Argon	46,78 %

1.2.2. Les mélanges contenant du silane et de la phosphine

Pour des raisons de conditionnement, les mélanges de gaz contenant du silane ne peuvent être obtenus avec l'appareil de pesée dont nous disposons.

Nous avons donc utilisé une méthode manométrique précise à 1 % près.

Composition des mélanges :

.../...

Silane - Argon	50 % - 50 %
Phosphine - Argon	50 % - 50 %

2 - Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental comporte (figure 3-3) :

a) le spectromètre de masse et ses accessoires,
b) le système d'introduction de gaz,
c) le groupe de pompage.

2.1 - Le spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est du type à simple focalisation à champ magnétique analyseur constant, la déviation des ions étant de 180°.

La tête de mesure utilisée est celle du M S I O de A E I. Nous lui avons associé une électronique plus performante que celle d'origine afin d'obtenir une meilleure précision, et une meilleure fiabilité.

L'ensemble se compose :

1°) de la source d'ions,
2°) d'un analyseur magnétique,
3°) du collecteur d'ions.

2.1.1. La source d'ions :

La source d'ions est décrite en détail par ailleurs*. Elle présente les caractéristiques électriques suivantes :

- la tension de l'accélération des électrons peut varier de 5 à 105 volts. Cette tension est obtenue par une alimentation stabilisée A E I à $\pm$ 0,3 %.

* Réf. 10 et chapitre I.

.../...

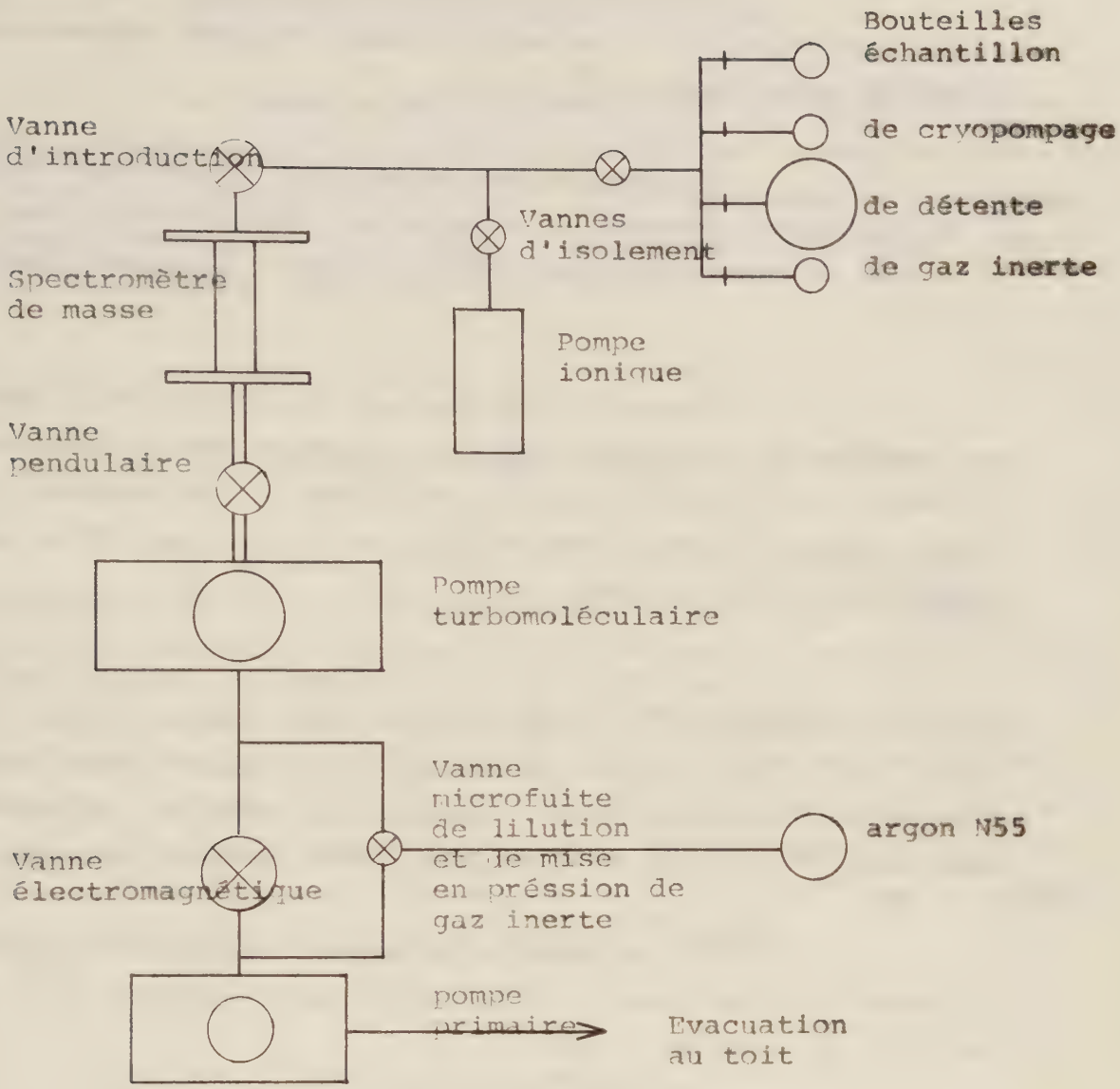


Figure 2-1

Shéma de l'installation

- la tension d'accélération des ions qui peut varier de 20 à 2500 V et est obtenue avec une alimentation Oltronix stabilisée à $\pm$ 0,05 %.

- la tension de repousseur d'ions peut varier de $\pm$ 10 volts par rapport à la tension d'accélération des ions. Elle est obtenue avec une alimentation A E I stabilisée à $\pm$ 0,3 %.

L'intensité du courant électronique d'ionisation est maintenue constante par accroissement de la température du filament au flux d'électrons reçus par le collecteur d'électrons. Cette intensité peut être réglée de 9 à 4,5 μA. Elle est stabilisée à 0,1 % près.

L'ensemble de ces tensions et courant est contrôlé par des voltmètres et ampèremètres numériques TEKELEC de la série 340 à 1000 points de mesures. Ils sont réétalonnés avant chaque expérimentation par comparaison avec un voltmètre numérique SOLARTRON LM 1440.03 à 10000 points de mesures.

Ce réétalonnage permanent permet d'avoir toujours la précision maximum de l'appareillage de mesure ($\pm$ 1 digit soit 0,1 % à pleine échelle).

2.1.2. L'analyseur d'ions :

L'analyseur d'ions est du type magnétique à 180° de déviation à simple focalisation de 50,8 mm de rayon (figure 2-1).

L'optique ionique de cet analyseur comporte :

a) les fentes de définition du faisceau d'ions :
- la fente objet de 0,25 mm située à la sortie de la source d'ion
- la fente de définition de 3,56 mm située au milieu de la trajectoire des ions
- une fente image de 0,25 mm située immédiatement au-dessus du collecteur d'ions.

.../...

b) le champ magnétique analyseur:

Le champ magnétique analyseur est obtenu à partir d'aimants permanents de 0,1850 et 0,4100 tesla dans un entrefer de 30 mm. Les pièces polaires ont 15 cm de diamètre : le champ est donc homogène dans la partie active de l'analyseur (rayon de la trajectoire des ions = 5,08 cm).

2.1.3. Le collecteur d'ions :

Le collecteur d'ions est une coupe de FARADAY.

Le courant d'ions est mesuré à l'aide d'un électromètre CARY 31 à condensateur vibrant. Il est équipé d'une tête préamplificatrice à 3 résistances d'entrée : 10^{10} , 10^{11} , 10^{12} ohms à 1 % près. Les tensions qu'il est possible de mesurer aux bornes de ces résistances varient de 1 mV à 30 V pleine échelle avec un bruit de fond inférieur à 0,1 mV sur la plus grande résistance. Un tel appareil permet de mesurer des courants variant de 10^{-15} à $3\ 10^{-9}$ Amp à pleine échelle avec un bruit de fond de 510^{-17} ampère.

2.2 - Le système d'introduction des gaz

Ce système a été conçu, comme le reste de l'installation pour tenir compte des propriétés chimiques des gaz étudiés.

Il comporte :

- la rampe de bouteilles,

- le système de pompage,

- la vanne microfuite d'introduction.

.../...

2.2.1. La rampe d'introduction :

Cette rampe, en acier inox résistant à des pressions de service de 70 bars, permet de recevoir jusqu'à 4 bouteilles.

Ces bouteilles sont fixées par un système à vis, l'étanchéité étant obtenue par des joints en Viton. Compte tenu de la relative insécurité de tels joints, l'ensemble rampe-bouteilles est enfermée dans une enceinte sous aspiration permanente dans laquelle il est possible de vaporiser de l'azote pour maintenir une atmosphère appauvrie en oxygène.

2.2.2. Le système de pompage :

Afin d'éviter toute contamination du gaz étudié et tout risque d'accident, il est nécessaire que l'introduction de gaz soit particulièrement propre.

Aussi, entre la rampe de bouteilles et la vanne de fuite, nous avons installé une pompe ionique Varian de 15 l/s qui permet, après étuvage, d'obtenir un vide limite de 10^{-6} torr au niveau des clapets des robinets de bouteilles.

2.2.3. La vanne microfuite d'introduction :

Nous avons choisi une vanne microfuite Varian parce qu'elle est étuvable à 250° et possède un clapet en rubis à l'abri de tout risque de corrosion. De plus, sa conductance relativement importante (1 l/s) est suffisante pour assurer le vide d'amorçage de la pompe ionique.

Ce montage est utilisé différemment suivant que l'on étudie des gaz purs ou des mélanges.

Cas des gaz purs :

On monte sur l'enceinte 4 bouteilles de gaz différents ce qui évite de remettre l'installation à l'air chaque fois que l'on change de gaz. Pour changer de gaz,

il suffit de purger la rampe d'introduction,

- par le groupe de pompage principal pour les gaz à faible température de liquéfaction (gaz rares, azote, méthane, etc...),

- par cryopompage à l'azote liquide dans la bouteille pour les gaz dangereux (SiH_4, PH_3, etc....). Le cryopompage est complété par le pompage des gaz résiduels par la pompe ionique.

Cas des mélanges :

La pression avant la vanne d'introduction doit être de l'ordre de 100 mm de Hg pour éviter toute variation de la concentration des constituants lors de l'introduction du mélange dans l'enceinte du spectromètre. La pression dans les bouteilles est comprise entre 1 et 3 bars absolus ; il est nécessaire de prévoir des volumes de détente. On monte alors sur la rampe d'introduction :

- la bouteille de mélange à étudier (1 l),
- une ou deux bouteilles de 6,6 l servant de volume de détente,
- dans le cas où le mélange contient un gaz dangereux, une bouteille de gaz inerte - le gaz permet d'inerter l'ensemble de système d'introduction avant démontage des bouteilles, après avoir cryopomper le mélange dans sa bouteille.

2.3 - Le groupe de pompage

Le système de pompage comprend une pompe turbo-moléculaire PFEIFFER de 500 m^3/h précédé d'une pompe primaire de 10 m^3/h du même fabricant. La pompe turbo-moléculaire permet d'atteindre un vide limite de $5\ 10^{-9}$ torr dans la tête du spectromètre de masse, après étuvage à 250°C.

.../...

Afin d'éviter tout accident en cas de coupure intempestive d'eau de refroidissement de la pompe ou de courant électrique, la pompe turbo-moléculaire est isolée d'une part de la pompe primaire par une vanne électromagnétique, et d'autre part de l'enceinte ultravide par une vanne pendulaire pneumatique horizontale à soufflet. Ainsi, en cas de coupure d'eau ou d'électricité, l'enceinte à vide est divisée en 3 volumes étanches et on évite ainsi tout risque de remontée d'oxygène.

La vanne pendulaire sert par ailleurs à étrangler le débit de la pompe afin de limiter le débit de gaz dangereux rejeté à l'atmosphère.

Entre les pompes primaire et secondaire, on injecte de l'argon pur en permanence afin de diluer 100 fois environ les gaz dangereux. Ce ballast de gaz permet de maintenir la température de l'huile de la pompe primaire à 80°C. A cette température, les gaz ne se disolvent quasiment pas dans l'huile de pompe, il n'y a pas de risque d'explosion de la pompe primaire au redémarrage de l'installation. De plus, en cas d'arrêt intempestif du courant, le groupe de pompage est mis sous argon automatiquement.

Le gaz refoulé par des pompes est directement aspiré par un ventilateur muni d'un moteur antidéflagrant placé directement sur le toit. Ainsi, à aucun moment, il n'y a de possibilité que les gaz d'échappement des pompes passent dans l'atmosphère de la pièce de manipulation.

3 - Résultats expérimentaux

Nous allons décrire le mode opératoire, les méthodes de dépouillement utilisées, enfin les résultats expérimentaux pour chaque corps étudié.

3.1 - Mode opératoire

.../...

3.1.1. Préparation de l'expérimentation

Quatre bouteilles sont montées sur la rampe :

a) la bouteille du gaz à étudier sous 3 bars absolus

b) une bouteille en acier inoxydable, placée dans un vase Dewar, destinée à cryopomper le gaz

c) une bouteille de 6,6 litres de détente

d) une bouteille de gaz inerte.

Par l'intermédiaire de la vanne d'introduction VI, on vide les conduites d'amenée de gaz, les bouteilles de détente et de cryopompage étant ouvertes, jusqu'à ce que l'on puisse amorcer la pompe ionique ($\sim 10^{-2}$ torr). A 10^{-4} torr, on effectue un test hélium sur l'ensemble de l'introduction pour vérifier l'étanchéité du montage.

L'ensemble de l'installation, bouteille de détente comprise, est étuvé à 200°C pendant 60 heures. Après refroidissement, l'enceinte d'introduction est à 2.10^{-7} torr au niveau de la pompe ionique, l'enceinte du spectromètre étant à $5\ 10^{-9}$ torr.

Pour des raisons de sécurité, les bouteilles de mélange contenant du silane et de la phosphine nous sont fournies à des pressions comprises entre 1 et 3 bars absolus. Pour diminuer la pression en amont de la vanne d'introduction, nous faisons une détente en deux temps :

a) cryopompage dans une bouteille annexe d'une partie de l'échantillon,

b) détente du reste de l'échantillon dans un grand volume.

a) cryopompage d'une partie de l'échantillon :

La vanne d'introduction et les robinets des bouteilles de détentes et de cryopompage étant fermés,

.../...

la bouteille de cryopompage est mise en froid dans l'azote liquide.

Quand la bouteille a atteint sa température d'équilibre, l'enceinte d'introduction est remplie du gaz à étudier. La bouteille d'échantillon étant refermée, on cryopompe le gaz contenu dans l'enceinte (mélange équimolaire d'argon et du gaz à étudier). A la fin de l'opération, la bouteille de cryopompage est fermée, le gaz résiduel (100 torrs d'argon à 99,99 %) est évacué par la vanne d'introduction, le vide étant parachevé par la pompe ionique. La vanne d'introduction est alors fermée.

b) détente du reste de l'échantillon dans la bouteille de détente.

Après cryopompage, l'échantillon se trouve à une pression 2,5 fois plus faible que la pression initiale. On ouvre alors les robinets des bouteilles de détente et de l'échantillon. On dispose alors d'un volume de 9 litres environ sous une pression de 100 torrs maximum qui permet d'obtenir une pression constante de l'ordre de $5\ 10^{-6}$ torr dans l'enceinte du spectromètre pendant la durée de l'expérimentation.

3.1.2. Description de l'expérimentation

L'électronique de commande et de mesure est mise en route dès le début de la manipulation. Les tensions et courants de la source d'ions sont ramenés à zéro pendant la phase de préparation.

Une fois que le gaz est introduit dans l'enceinte, on règle les voltmètres et ampèremètres numériques avec un voltmètre SOLARTRON utilisé comme étalon secondaire *. Ces réglages sont effectués avant l'étude de chaque masse et vérifiés tout de suite après.

* Le SOLARTRON est par ailleurs régulièrement réglé avec un étalon de tension.

La première masse étudiée est toujours celle de l'argon qui sert de référence.

Après chaque étude de masse, on vérifie pour 4 ou 5 tensions d'accélération des électrons que l'efficacité d'ionisation pour l'argon n'a pas varié. Cette procédure permet de contrôler l'invariance de la pression et/ou l'apparition parasite éventuelle des potentiels de contacts.

Quel que soit le corps étudié,les mesures de contrôle ainsi faites sur l'efficacité d'ionisation de l'argon ont toujours été cohérentes à 1% près.

Une fois les mesures terminées, on calcule l'énergie des électrons pour chaque tension d'accélération des électrons. C'est à partir de ces résultats que nous avons déterminé les sections efficaces d'ionisation et les potentiels d'apparition d'ions.

3.1.3. Fin de l'expérimentation

A la fin de l'expérimentation, on ferme la bouteille de gaz puis on ouvre la bouteille de cryopompage. Le cryopompage terminé, on évacue l'argon résiduaire par le groupe de pompage principal. Ensuite, on inerte l'enceinte avec de l'azote et enfin on démonte les bouteilles.

3.2 - Détermination des potentiels d'apparition d'ions

La détermination des potentiels d'apparition d'ions (PA) est différente suivant qu'il s'agit des premiers ions formés dans l'état énergétique le plus faible ou d'ions qui apparaissent en cours d'ionisation dont la formation entraîne des cassures dans la courbe d'efficacité d'ionisation.

3.2.1. Détermination des potentiels d'apparition des premiers ions formés :

.../...

Les méthodes de SMITH, WARREN et HONIG * que nous avons appliquées à nos résultats expérimentaux, après avoir calculé l'énergie réelle des électrons, ne nous ont pas permis d'atteindre les précisions annoncées par leurs auteurs. Aussi, nous avons été amenés à trouver d'autres méthodes.

Dans un premier temps, nous avons essayé une méthode basée sur la forme de la courbe d'efficacité d'ionisation pour des énergies électroniques moyennes dans le faisceau inférieures au PA. Cette méthode décrite plus loin nous a donné de très bons résultats mais nécessitait parfois des mesures dans un domaine de sensibilité que nous ne pouvions atteindre. Aussi avons-nous été amenés à utiliser une méthode empirique qui donne des résultats pratiquement aussi bons.

D'une manière générale, les mesures de PA faites soit par la méthode du potentiel retardateur (RPD) soit par celle des sélecteurs électrostatiques ont montré que le début des courbes d'efficacité d'ionisation (courbe E.I.) est une droite. La mesure des P.A. consiste donc à déterminer l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses (énergies des électrons).

3.2.1.1. Première méthode de détermination des potentiels d'apparition des ions

Compte tenu de la température du filament, les électrons ont une distribution de vitesses thermiques qui peut être représentée par l'équation suivante :

$$dNe = \frac{4.\pi.m.A}{h^3}.U.\exp\left(-\frac{W-\eta+Vae}{kT}\right).dU \qquad 3\text{-}1$$

dans laquelle Ne désigne le nombre d'électrons émis par le filament avec une vitesse thermique U.

.../...

* voir chapitre I

Les électrons sont accélérés et leur énergie au moment de l'ionisation est $E = \bar{E}_o + U$ où $\bar{E}o$ est l'énergie de l'électron acquise par accélération électrostatique.

La probabilité d'ionisation d'une molécule par un électron d'énergie E est :

$$P(E) = C_2 (E - PA) \quad \text{pour } E > PA \qquad 3\text{-}2$$

$$P(E) = 0 \quad \text{pour } E < PA \qquad 3\text{-}3$$

C_2 est fonction de l'appareil et de la pression.

Le nombre d'ions formés par des électrons d'énergie $E = \overline{Eo} + U$

$$Ni = \int_0^\infty Ne(U).P(E).dU \qquad 3\text{-}4$$

avec $P(E) = C_2(\bar{E}_o + U - PA)$ 3-5

Le nombre d'ions formés est :

$$Ni = \frac{4.\pi.m.A.C_2}{h^3} \int_C^\infty U(E_o + U - PA).\exp(-\frac{W-n+U}{kT}) \qquad 3\text{-}6$$

où $C = 0$ si $\bar{E}_o > PA$

$C = PA - \bar{E}_o$ si $\bar{E}_o < PA$

Le nombre Ni d'ions formé est :

- pour $\bar{E}_o < PA$

$$Ni = Q_o.k^2T^2 \exp(\frac{W-n}{kT}) \exp(\frac{PA-E_o}{kT}) ((\bar{E}_o-PA) + 2kT(PA-\bar{E}_o) + 2k^2T^2) \qquad 3\text{-}8$$

- pour $\bar{E}_o > PA$

$$Ni = Q_o.k^2T^2 \exp(\frac{W-n}{kT}) (\bar{E}_o + kT - PA) \qquad 3\text{-}7$$

avec $Q_o = \frac{4\pi.m.A.C_2}{h^3}$ 3-9

.../...

La relation 3-8 s'écrit sous la forme :

$$Ni = K_o(\bar{E}_o^2 - A\bar{E}_o - B).\exp(-\frac{\bar{E}_o}{kT}) \qquad 3\text{-}10$$

avec :

$$K_o = Q_o.kT.\exp(\frac{W-n}{kT}).\exp(-\frac{PA}{kT}) \qquad 3\text{-}11$$

$$A = +\ 2\ (PA + kT) \qquad 3\text{-}12$$

$$B = PA^2 + 2\ kT\ PA + 2\ k^2T^2 \qquad 3\text{-}13$$

Posons $x = \bar{E}_o$ 3-14

$$y = Ni\ .\ \exp -(\frac{\bar{E}o}{kT}) \qquad 3\text{-}15$$

T étant calculé par la formule 2-4 chapitre I.

La relation 3-10 s'écrit :

$$y = Kox^2 - KoAx - KoB \qquad 3\text{-}16$$

La détermination de PA consiste à calculer les valeurs des constantes Ko, A et B en effectuant une régression polynômiale sur les premiers points de la courbe E.I.

On aura :

$PA_1 = A/2 - kT$

ou

$PA_2 = - kT + \sqrt{B - k^2T^2}$

Les calculs ont montré que y est une fonction décroissante de x (= $\bar{E}o$) pour Eo < PA et croissante dans le cas contraire.

Nous avons testé cette méthode sur les gaz rares et avons obtenu les valeurs suivantes :

.../...

	PA_1 (volts)	PA_2 (volts)	PA (volts) généralement admis
Hélium	24,63	24,60	24,58
Néon	21,60	21,62	21,56
Argon	15,65	15,70	15,76
Krypton	13,95	14,00	14,00

Les résultats obtenus restent dans la fourchette d'erreur de 0,15 et que nous avons mis en évidence dans la chapitre I.

Pour être précise, cette méthode nécessite d'utiliser un nombre important de points de mesures (au moins 10) pour des énergies électroniques moyennes dans le faisceau inférieures au potentiel d'apparition d'ions. Compte tenu de la faible intensité du signal, de telles mesures sont délicates ou même impossibles (cas d'ions fragment dont l'intensité est déjà faible lorsque l'énergie moyenne des électrons est supérieure à celle correspondant au PA).

Pour étudier ces cas, nous avons utilisé une méthode empirique dont les résultats restent dans la fourchette d'erreur de $\pm$ 0,15 eV défini dans le chapitre I.

3.2.1.2. Méthode empirique de détermination des PA

Nous avons observé que la courbe E.I. , pour des énergies moyennes des électrons dans le faisceau inférieures au PA, pouvait être représentée par une exponentielle de la forme $E.I. = a\, e^{b\,\overline{Eo}}$.

La méthode consiste à déterminer les coefficients a et b par une méthode de régression linéaire. l'expérience montre que, si les points de mesures utilisés pour la régression ont une énergie électronique moyenne inférieure au P.A., le coefficient de corrélation de la courbe est meilleur que 0,995.

.../...

La détermination du PA s'effectue en traçant la courbe :

$$y = \frac{a.\exp(b\bar{E}_o) - S(\bar{E}_o)}{a.\exp(bE_o)}$$

où S (Eo) est le signal obtenu pour l'énergie moyenne $\overline{Eo}$.

Les courbes 1 de la figure 3-1 ont été obtenues par cette méthode. Les courbes 2 de la même figure représentent les extrapolations linéaires obtenues au chapitre I.

A partir des mêmes résultats expérimentaux que ceux utilisés pour la première méthode (§ 3.2.1.), les potentiels d'apparition ainsi déterminés sont :

Hélium : 24,5 $\pm$ 0,15 eV
Néon : 21,45 $\pm$ 0,15 eV
Argon : 15,8 $\pm$ 0,15 eV
Krypton : 14,0 $\pm$ 0,15 eV

Les résultats obtenus par cette méthode sont identiques à ceux obtenus par la méthode précédente (§ 3.2.1.) compte tenu de la fourchette d'erreur de $\pm$ 0,15 eV.

3.2.2. Détermination des potentiels d'apparition d'ions en cours d'ionisation

En cours d'ionisation, quand l'énergie des électrons atteint une valeur suffisante, il apparaît des cassures dans la courbe d'efficacité d'ionisation qui peuvent être dues.

- à l'apparition d'ions à l'état excité,
- à une fragmentation supplémentaire ou/et différente de la molécule polyatomique étudiée.

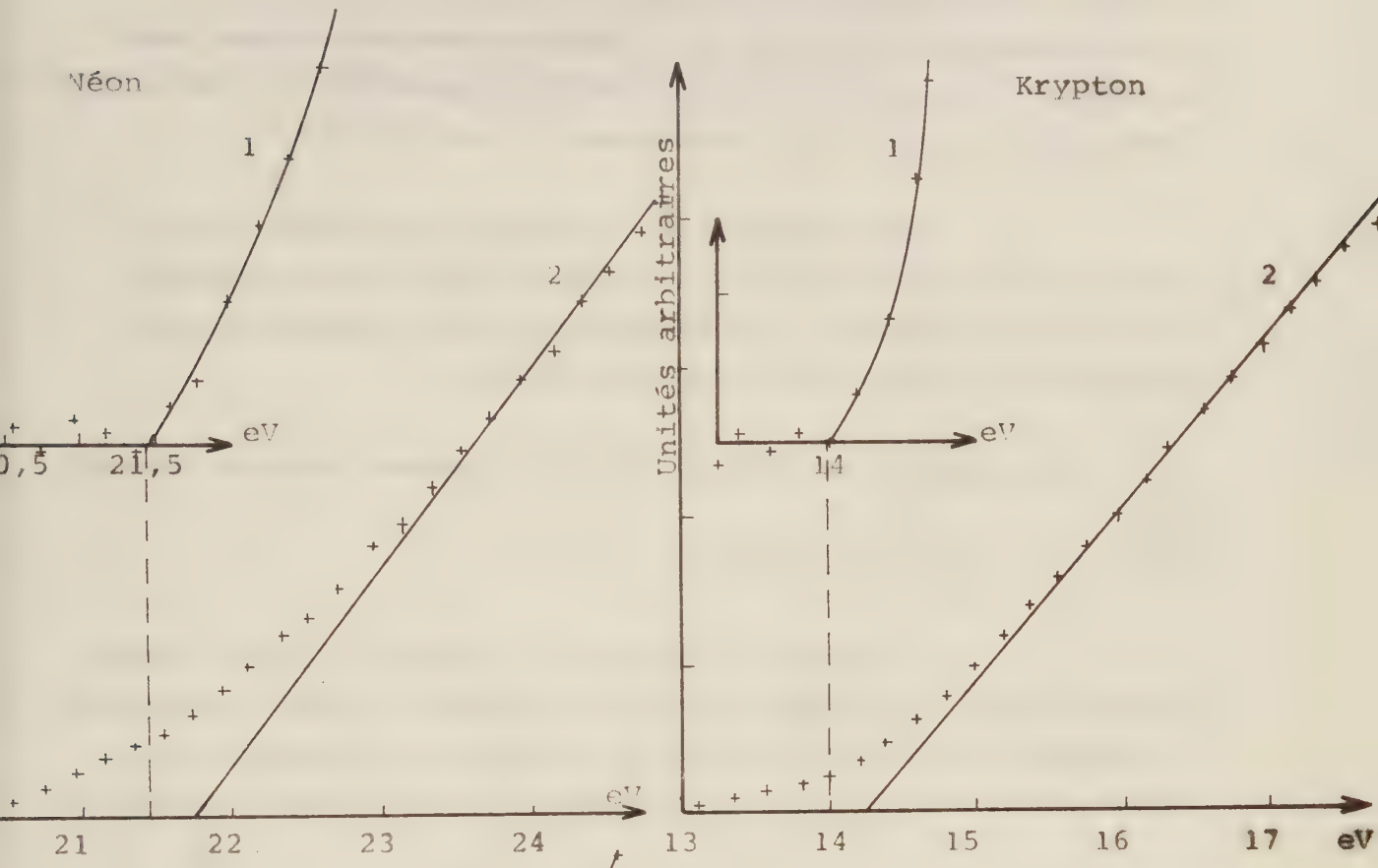
Pour déterminer l'énergie des électrons au niveau de ces cassures, nous avons utilisé la méthode dite d'extrapolation linéaire.

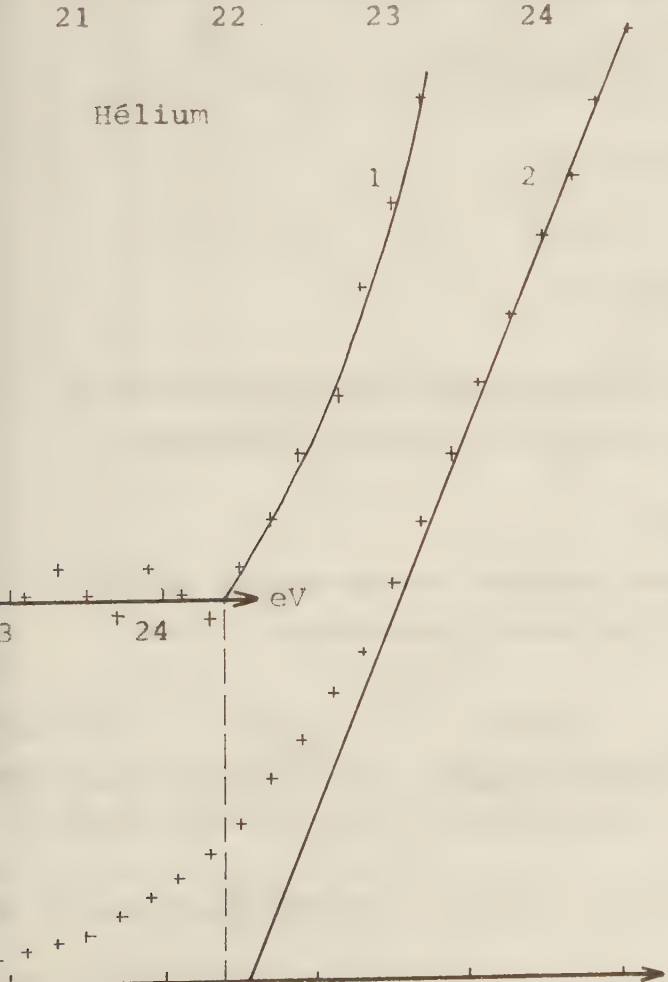
Figure 3-1

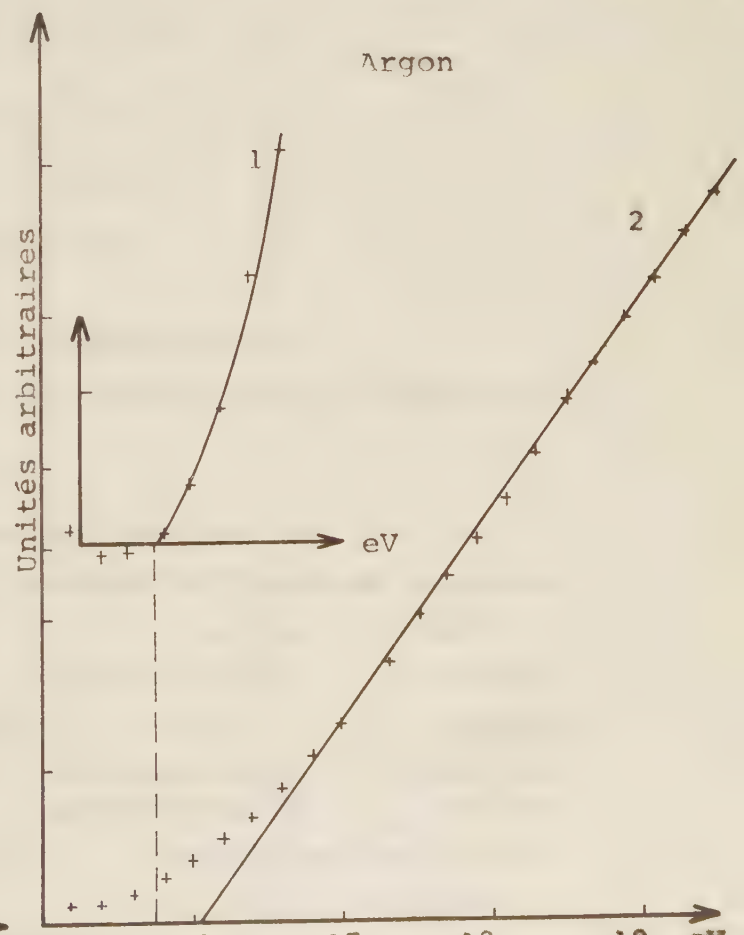
En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel
d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation







La méthode consiste à déterminer par deux régressions linéaires, l'équation des deux segments de droites correspondent à la variation de l'efficacité d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons avant et après la cassure. A partir de ces équations, on détermine l'énergie des électrons au niveau de la cassure.

Cette méthode est d'autant meilleure que la variation de l'énergie des électrons entre deux cassures est plus importante, la détermination de l'équation des segments de droite étant alors précise.

3.2.3. Détermination des potentiels d'apparition de l'azote

3.2.3.1. L'azote moléculaire

La figure 3-2 montre la courbe (1) qui permet de déterminer le premier PA et la courbe (2) qui représente la variation de l'efficacité d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons. Cette dernière présente 2 cassures.

Les 3 potentiels d'apparition mesurés sont :

$PA_1 = 15,5 \pm 0,15$ eV

$PA_2 = 17,05 \pm 0,20$ eV

$PA_3 = 19,2 \pm 0,3$ eV

Ces potentiels correspondent à l'ionisation de la molécule d'azote dans les trois états spectroscopiques :

Le tableau suivant montre les diverses valeurs obtenues suivant les auteurs, en électron-volts

Auteurs*	méthode			
HERZBERG	spectroscopie	15,576	16,693	18,745
KANEKO	RPD	$15,63 \pm 0,02$	$17 \pm 0,05$	$18,94 \pm 0,$
ALJOBOURY AND ALL	spectroscopie de phoélectron	$15,57 \pm 0,1$	$16,72 \pm 0,1$	$18,72 \pm 0$
Notre expérimentation		$15,5 \pm 0,15$	$17,05 \pm 0,2$	$19,2 \pm 0,$

* Référence (41, 42)

.../...

Azote

N_2^+

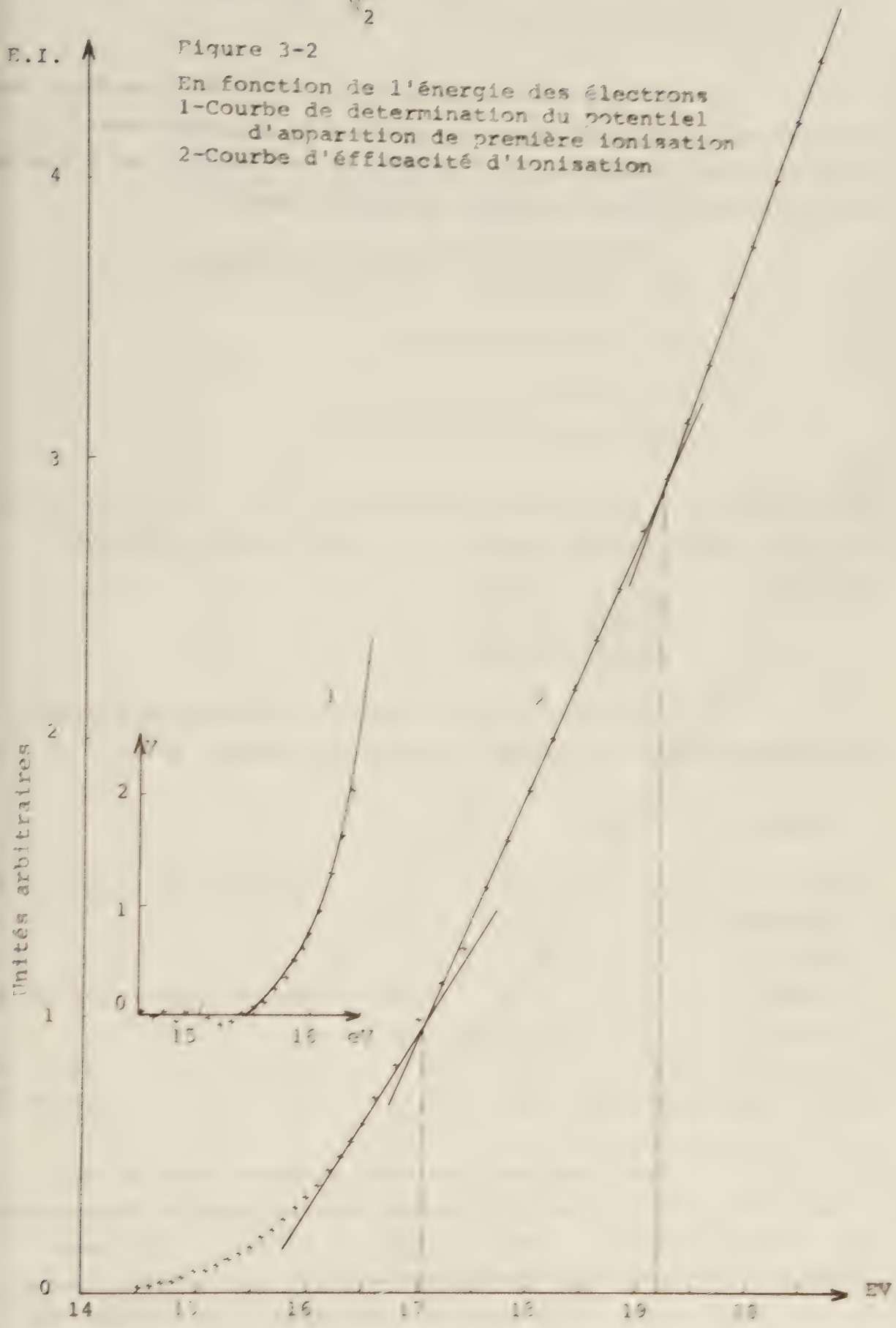


Figure 3-2

En fonction de l'énergie des électrons
1-Courbe de determination du potentiel
d'apparition de première ionisation
2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

3.2.3.2. Potentiel d'apparition d'ions N^+ issus de la dissociation de N_2^+

La figure 3-3 montre la courbe (1) permettant de déterminer le premier PA et la courbe (2) qui représente la variation de l'efficacité d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons. Cette dernière présente 2 cassures.

Les 3 potentiels d'apparition mesurés,

$PA_1 = 24,35 \pm 0,15$ eV

$PA_2 = 27,0 \pm 0,3$ eV

$PA_3 = 28,75 \pm 0,4$ eV

correspondent à la dissociation probable de l'ion N_2^+ en un ion N^+ et un atome neutre N dans les 3 états spectroscopiques suivants :

$N^+(^3P) + N(^4S)$
$N^+(^3P) + N(^2D)$
$N^+(^3P) + N(^2P)$

Le tableau suivant montre les diverses valeurs en électron volts, obtenues suivant les auteurs :

Auteurs	Réf.		
FROST & Mc DOWEL	24,32 ± 0,02	26,66 ± 0,05	27,93 ± 0
HAGSTRUM	24,3 ± 0,2		
WEISSLER	24,3 ± 0,2		
CLARKE	24,3 ± 0,02	26,56 ± 0,07	27,96 ± 0
LOZIER	24,27 ± 0,02		
DURUP et al.	23,8 ± 0,5	25,6 ± 0,5	28,3 ± 0
Notre expérimentation	24,3 ± 0,15	27 ± 0,5	28,75 ± 0

Les résultats que nous trouvons sont en bon accord avec ceux de la littérature excepté pour la dissociation de l'azote moléculaire dans l'état $N^+(^3P) + N(^2P)$ pour lequel le PA trouvé est supérieur de 0,75 eV environ à ceux de la littérature. Cela tient probablement à la méthode que nous employons : en effet, les pentes des deux segments de droite définissant la position de la cassure étant très voisines, la moindre erreur sur l'une d'elles fausse de

.../..

Azote

N^+

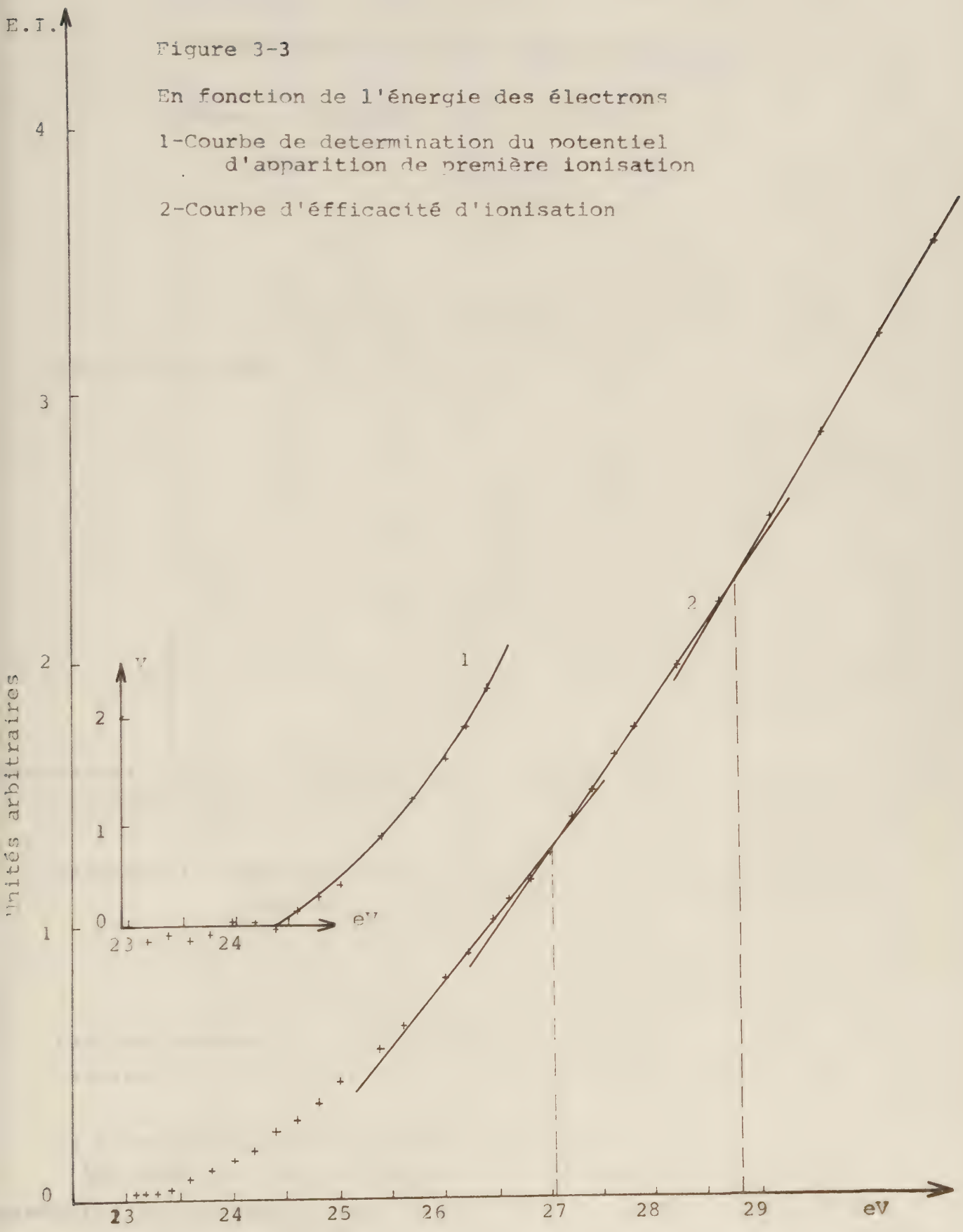


Figure 3-3

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

façon appréciable le résultat final de la mesure.

3.2.4. Potentiel d'apparition d'ions du méthane :

L'élément carbone comporte 2 isotopes :

C_{12} (98,893 %)

C_{13} (1,107 %)

3.2.4.1. Décomposition isotopique des pics

A chaque masse correspondent les ions suivants :

masse	
12	C_{12}^+
13	$C_{12}H^+ - C_{13}^+$
14	$C_{12}H_2^+ - C_{13}H$
15	$C_{12}H_3^+ - C_{13}H_2^+$
16	$C_{12}H_4^+ - C_{13}H_3^+$
17	$C_{13}H_4^+$

La méthode de dépouillement consiste à retrancher à chaque masse la contribution de l'isotope 13 du carbone.

Les résultats que nous donnons ont été obtenus après correction de l'énergie des électrons.

3.2.4.2. Les potentiels d'apparition d'ions

Nous avons récapitulé dans le tableau suivant les valeurs que nous trouvons et celles de la littérature.

D'une manière générale, nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature pour les ions CH_4^+, CH_3^+, CH_2^+. Pour les ions CH^+ et C^+, les valeurs de la littérature

.../...

	Notre expérimentation	Studa MELTON et HAMILL réf.22.23	FROST et MAC DOWELL Réf. 24	Mc. DOWELL WARREN Réf. 25	COLLIN Réf. 26	SMITH Réf. 27	KOFFEL et LAD Réf. 28	GEERK ET NEUERT Réf. 29
CH_4^+ Fig.3-4	12,9 ± 0,15	13,00±0,02 RPD	13,16±0,02 RPD	13,12±0,02 SPECTRO	13,18±0,02 RPD	13,2±0,4 SPECTRO	13 ± 0,2 SPECTRO	13,3 ± 0,5 SPECTRO
CH_3^+ Fig.3-5	14,2 ± 0,15	14,3 ±0,05		14,39±0,02	14,28±0,08	14,5±0,5	14,4±0,3	14,5 ± 0,3
CH_2^+								
+ H_2	15,4 ± 0,2	15,6 ± 0,2		15,3 ± 0,5		15,8±0,5	20,0±0,3	16,5 ± 0,3
+ 2H	20,0 ± 0,3	20,0		20,0 ± 0,1		23 ± 0,8		21,5 ± 1
Fig. 3-6								
CH^+ 3-4								
H_2 + H	23,8 ± 0,3			22,4 ± 0,1		24,3±0,6	24,3±0,5	22,5 ± 0,5
3 H	28,5 ± 4 eV							27 ± 1,0
Fig. 3-7								
C^+ Fig.3-8	24,6 ± 0,3			26,2 ± 0,2		26,8±0,8		21,5 ± 1

en électron-volts

sont très disparates, nos valeurs se situant dans la dispersion.

Les ions CH_2^+ et CH^+ peuvent être formés suivant les réactions suivantes :

$$CH_4 + \bar{e} \Longrightarrow CH_2^+ + H_2 + 2\ e^-$$
$$\Longrightarrow CH_2^+ + 2H + 2\ e^-$$

La différence des PA entre ces deux réactions doit correspondre à la chaleur de dissociation de la molécule d'hydrogène, c'est-à-dire 4,5 eV(réf. 30). La différence de potentiel que nous trouvons est de 4,6 $\pm$ 0,5 eV. On doit s'attendre à trouver la même différence pour les réactions suivantes :

$$CH_4 + e^- \Longrightarrow CH^+ + H_2 + H + 2\ e^-$$
$$\Longrightarrow CH^+ + 3\ H$$

En fait nous avons trouvé une différence de PA de 4,7 $\pm$ 0,7 eV.

Compte tenu des fourchettes d'erreurs , les valeurs des différences de PA correspondent bien à la valeur prévisible.

Méthane

CH_4^+

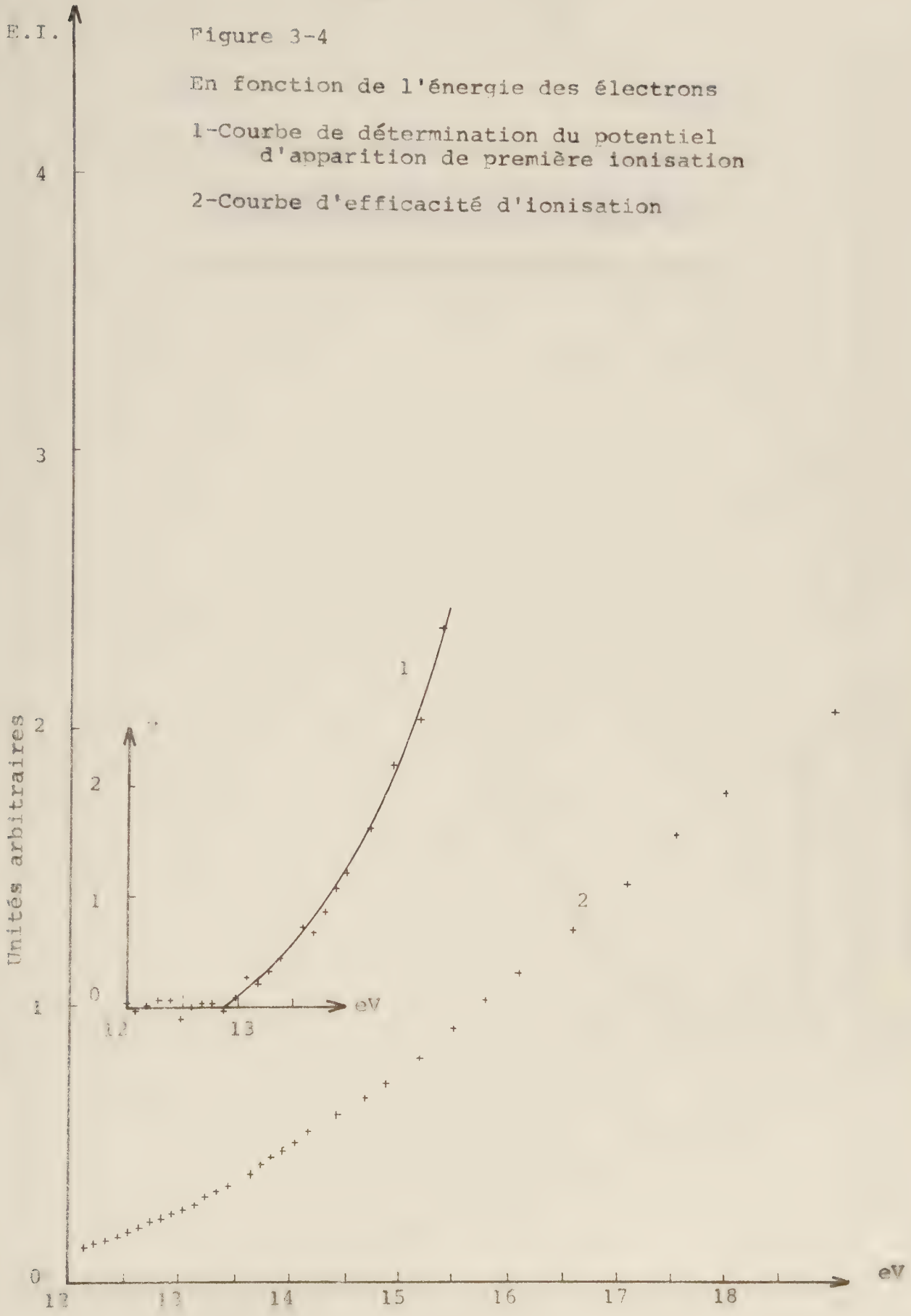


Figure 3-4

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de détermination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'efficacité d'ionisation

Méthane

CH_3^+

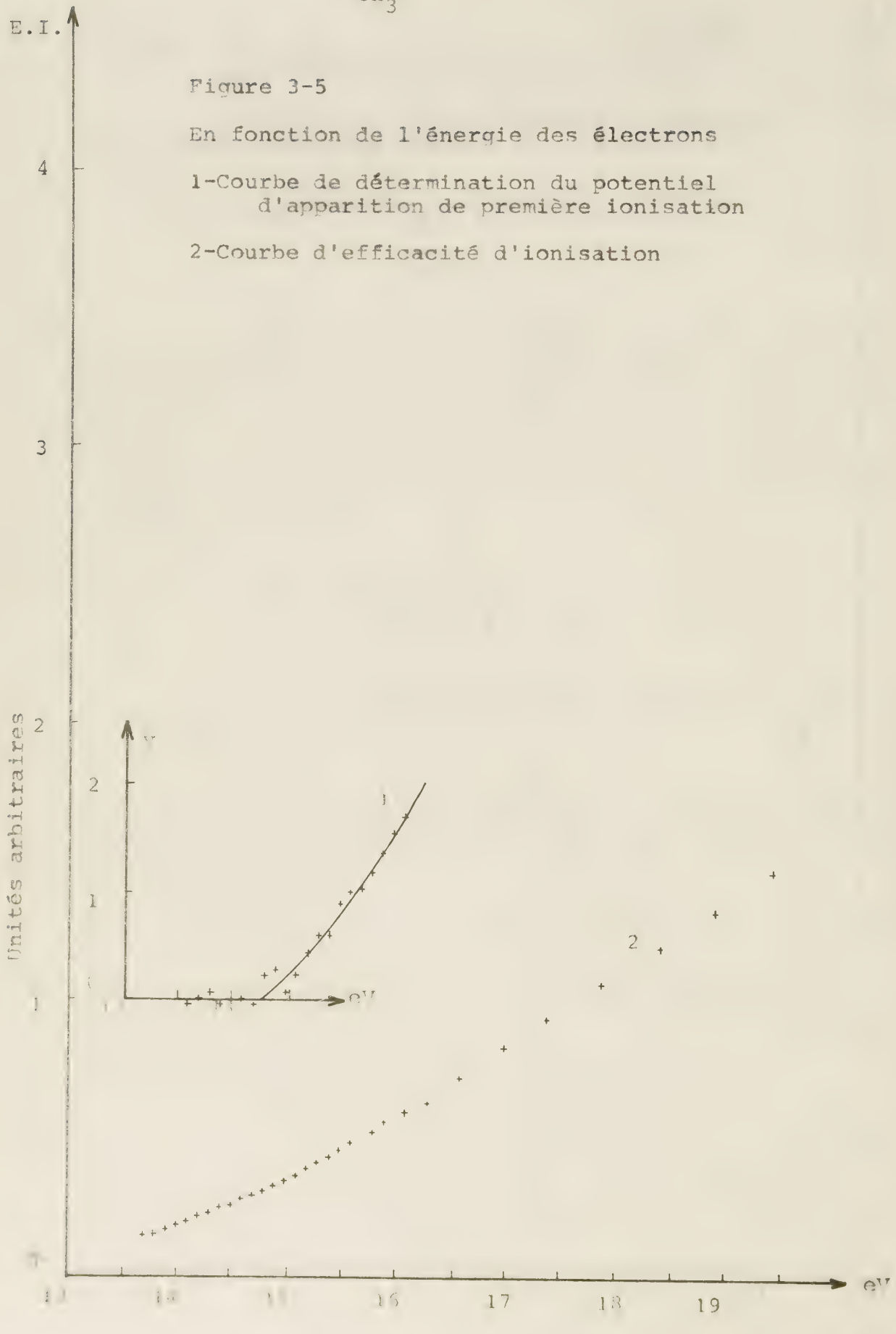


Figure 3-5

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de détermination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'efficacité d'ionisation

Méthane

CH_2^+

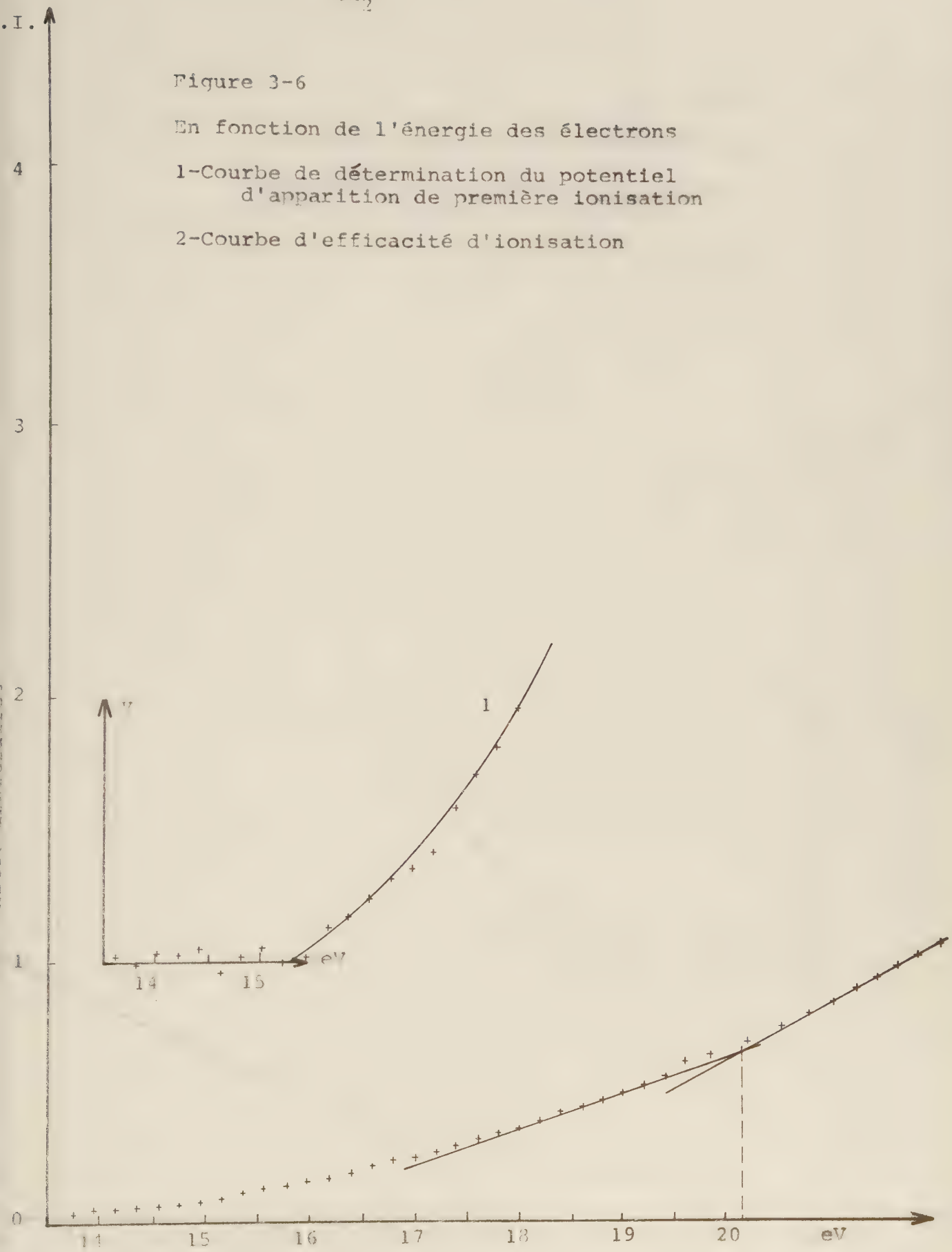


Figure 3-6

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de détermination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'efficacité d'ionisation

Méthane

CH^+

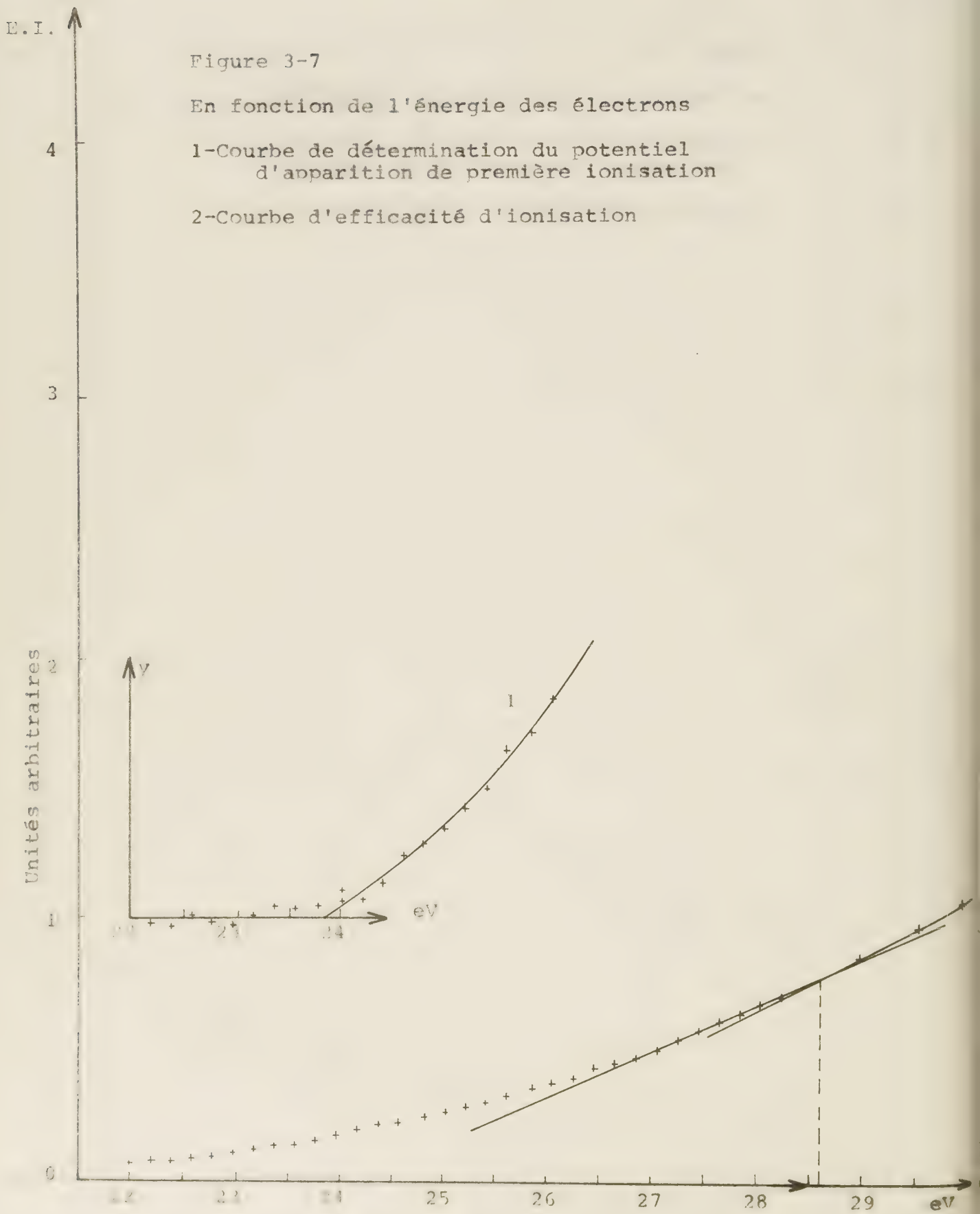


Figure 3-7

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de détermination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'efficacité d'ionisation

Méthane

C^+

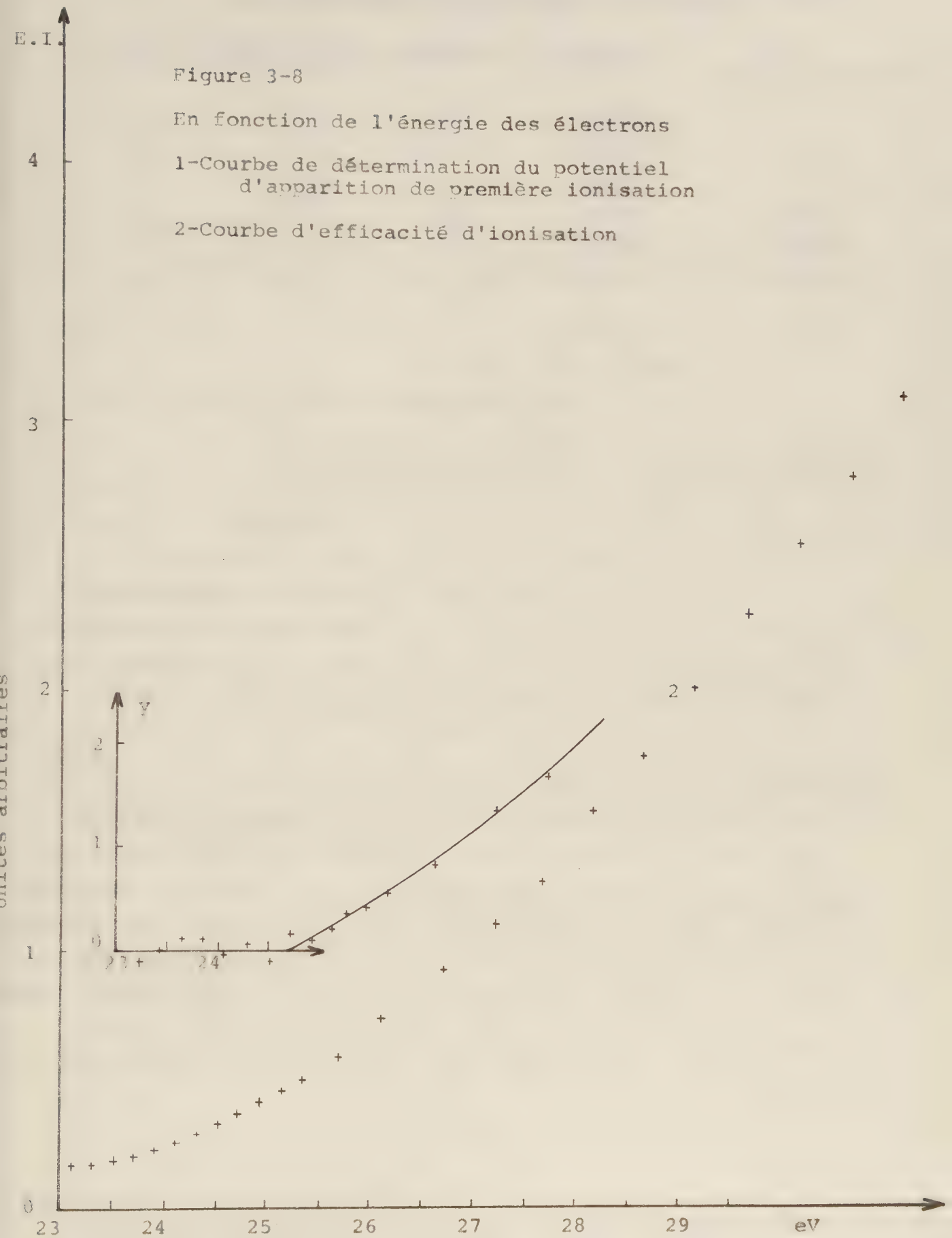


Figure 3-8

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de détermination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'efficacité d'ionisation

3.2.5 - Potentiel d'apparition d'ions du Silane

L'élément Silane comporte 3 isotopes :

Si 28
Si 29
Si 30

3.2.5.1 - Décomposition isotopique des pics du Silane.
A chaque masse correspondent les ions suivant masse.

28	Si^+ 28		
29	Si 28 H^+,	Si^+ 29	
30	Si 28 H_2^+,	Si 29 H^+,	Si^+ 30
31	Si 28 H_3^+,	Si 29 H_2^+,	Si 30 H^+
32	Si 28 H_4^+,	Si 29 H_3^+,	Si 30 H_2^+
33		Si 29 H_4^+,	Si 30 H_3^+
34			Si 30 H_4^+

Nous n'avons jamais pu mettre en évidence la présence de l'ion $Si_{30}\ H_4^+$, même pour une pression de 10^{-4} torr environ dans l'enceinte. Dans ces conditions, le signal sur le pic principal (30) était de 10^{-9}A et nous recherchions le pic sur la gamme 10^{-14} A à pleine échelle. On peut donc admettre que la quantité d'ions SiH_4^+ formés est inférieure à 3.10^{-4} fois la quantité d'ions de masse 30. Cette constatation est en désaccord avec NEUERT et CLASEN (réf. 31), qui trouvent une contribution non négligeable de ce pic. Par ailleurs, nous sommes en bon accord avec SAALFELD et SVEC (Réf. 32), FROST (réf. 33). Si on compare les intensités spectrales obtenues par NEUERT et CLASEN, FROST, SAALFELD et SVEC, et nous-mêmes (tableau suivant), on se rend compte, comme le pensent SAALFELD et SVEC, que NEUERT et CLASEN se sont probablement trompés d'une unité dans l'identification des masses.

.../...

Répartition spectrale (en % du pic principal)

Masses	NEUERT et CLASEN	FROST	SAALFELD SUEC	Notre Expérimentation
34	2,6 %	10^{-4}	10^{-4}	
33	7,1 %	2,4 %	2,5 %	2,5 %
32	81,7 %	7,1 %	6,8 %	6,8 %
31	100 %	79 %	82 %	68,9 %
30	31,7 %	100 %	100 %	100 %
29	32,3 %	29,7 %	21,1 %	25,6 %
28	1,6 %	27,4 %	20,7 %	23,1 %

100 % représentent le pic principal.

L'absence du pic à la masse 34 montre que l'ion SiH_4^+ est instable et qu'il se fragmente dès qu'il a été formé. La durée de vie de $Si\ H_4^+$ est très inférieure à 2 µ secondes* puisque nous n'avons pas détecté d'ions métastables.

3.2.5.2 - Détermination des potentiels d'apparition d'ions du Silane.

Avant de déterminer les potentiels d'apparition d'ions, nous avons soustrait de chaque pic, la contribution des isotopes minoritaires.

Nous avons récapitulé dans le tableau suivant, les valeurs que nous avons mesurées ainsi que celles de SAALFELD et SVEC.

.../...

* Temps de séjour de l'ion dans le spectromètre.

	SAALFELD SVEC	Notre Expérimentation
SiH_4^+	-	-
$SiH_3^+ + H$ (Fig. 3-9)	11,8 ± 0,2	11,75 ± 0,15
$SiH_2^+ + H_2$	12,1 ± 0,2	11,65 ± 0,15
$SiH_2^+ + 2H$ (Fig. 3-10)	16,5 ± 0,3	16,1 ± 0,15
$SiH^+ + H_2 + H$	16,1 ± 0,2	16,1 ± 0,15
$SiH^+ + 3H$ (Fig. 3-11)	20,4 ± 0,4	20,5 ± 0,15
$Si^+ + H_2 + H_2$	11,7 ± 0,2	14,65 ± 0,15
$Si^+ + H_2 + 2H$	16,4 ± 0,2	19,4 ± 0,3
$Si^+ + 4H$ (Fig. 3-12)	20,8 ± 0,4	23,7 ± 0,3

La différence des potentiels d'apparition d'ions des réactions globales :

$$SiH_4 + e^- \rightarrow SiH_2^+ + H_2 + 2e^-$$
$$\rightarrow SiH_2^+ + 2H + 2e^-$$

est égale à 4,55 ± 0,3 eV, celles des réactions globales successive

$$SiH_4 + e^- \rightarrow SiH^+ + H + H_2 + 2e^-$$
$$\rightarrow SiH^+ + 3H + 2e^-$$

est de 4,4 ± 0,3 eV, celles des réactions globales successives :

$$SiH_4 + e^- \rightarrow Si^+ + 2H_2 + 2e^-$$
$$\rightarrow Si^+ + H_2 + 2H + 2e^-$$
$$\rightarrow Si^+ + 4H + 2e^-$$

sont de 4,75 ± 0,6 eV et 4,3 ± 0,6 eV.

.../...

Silane

SiH_3^+

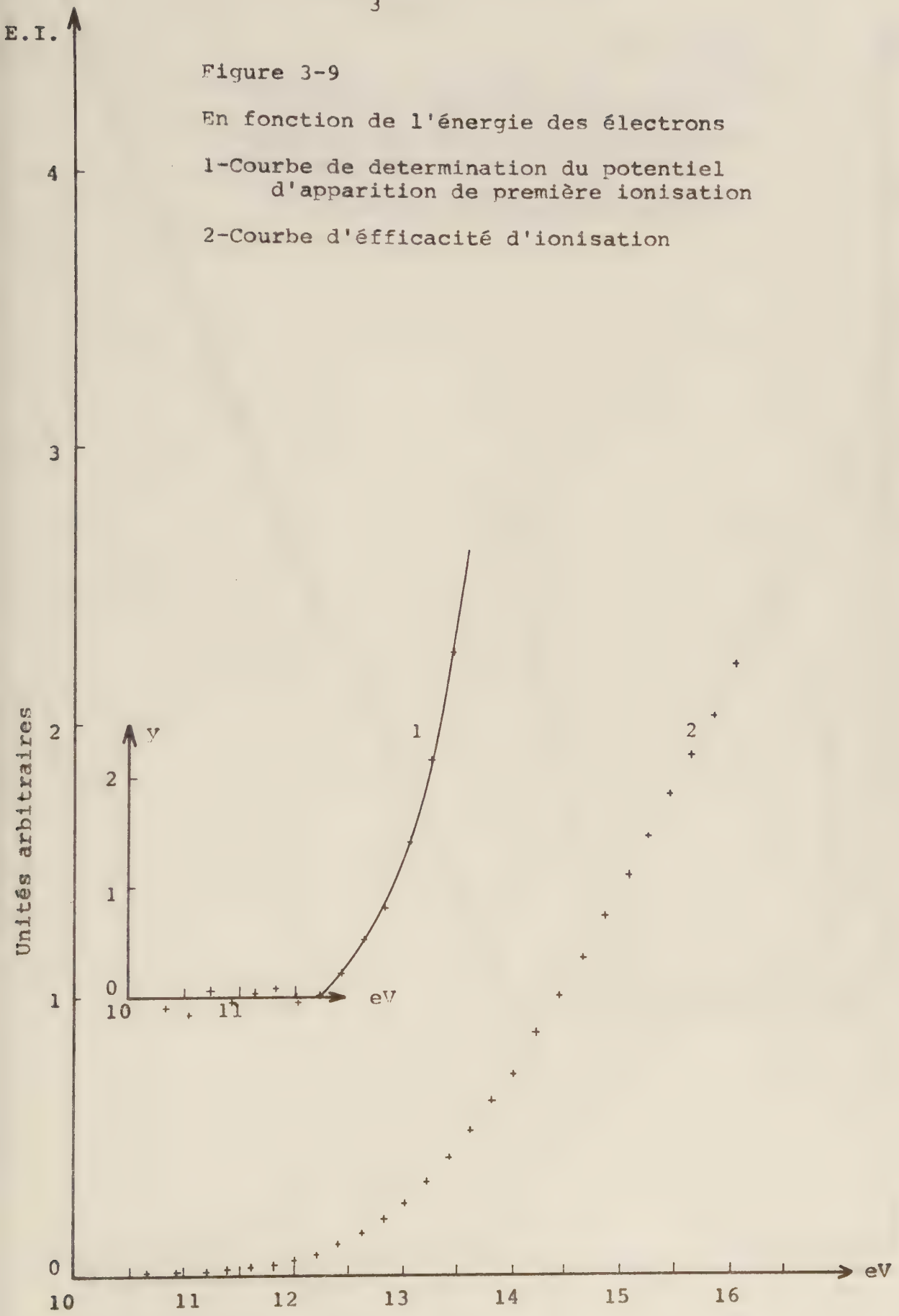


Figure 3-9

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

Silane

SiH_2^+

Figure 3-10

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

Silane

SiH^+

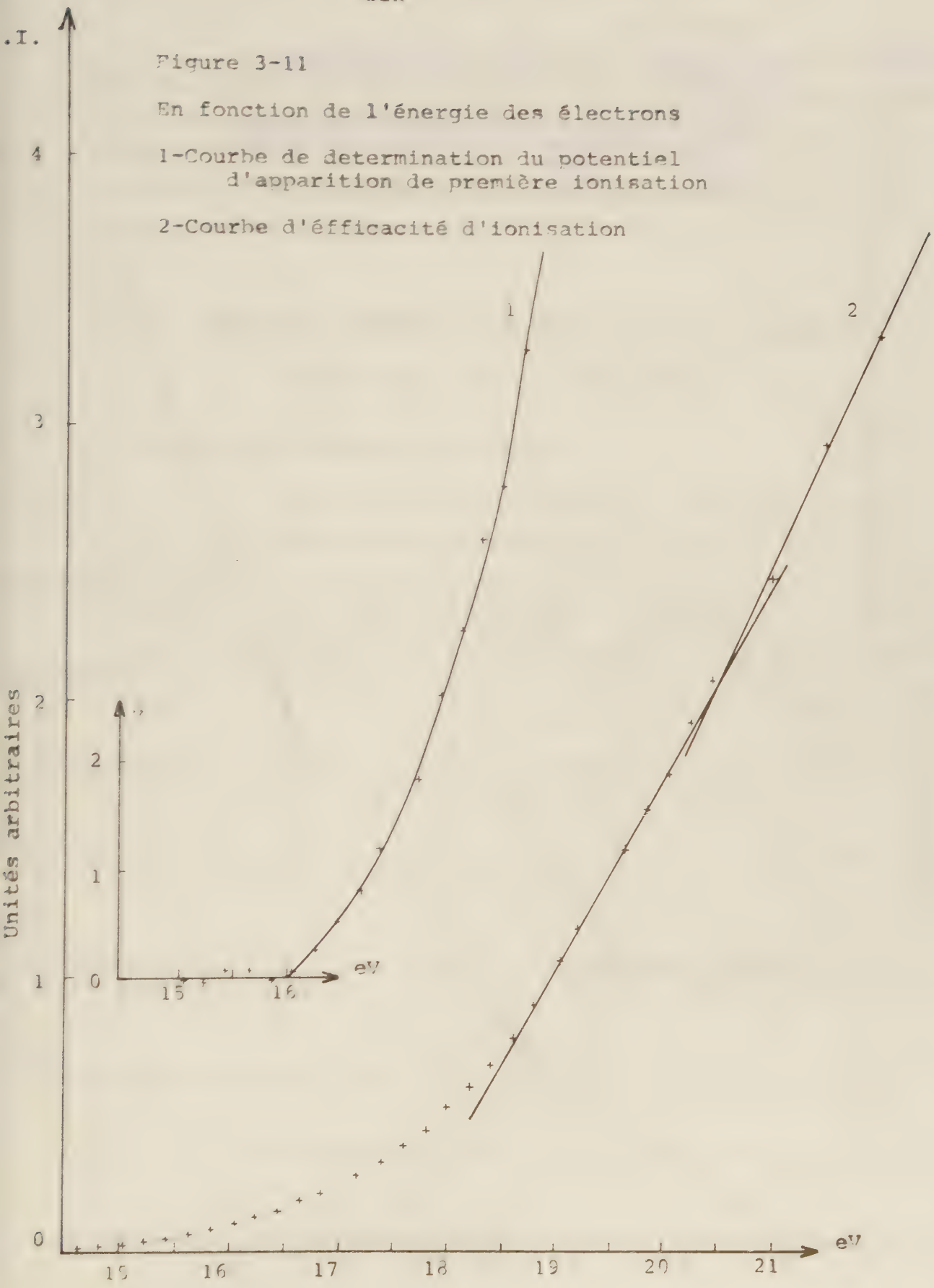


Figure 3-11

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

Silane

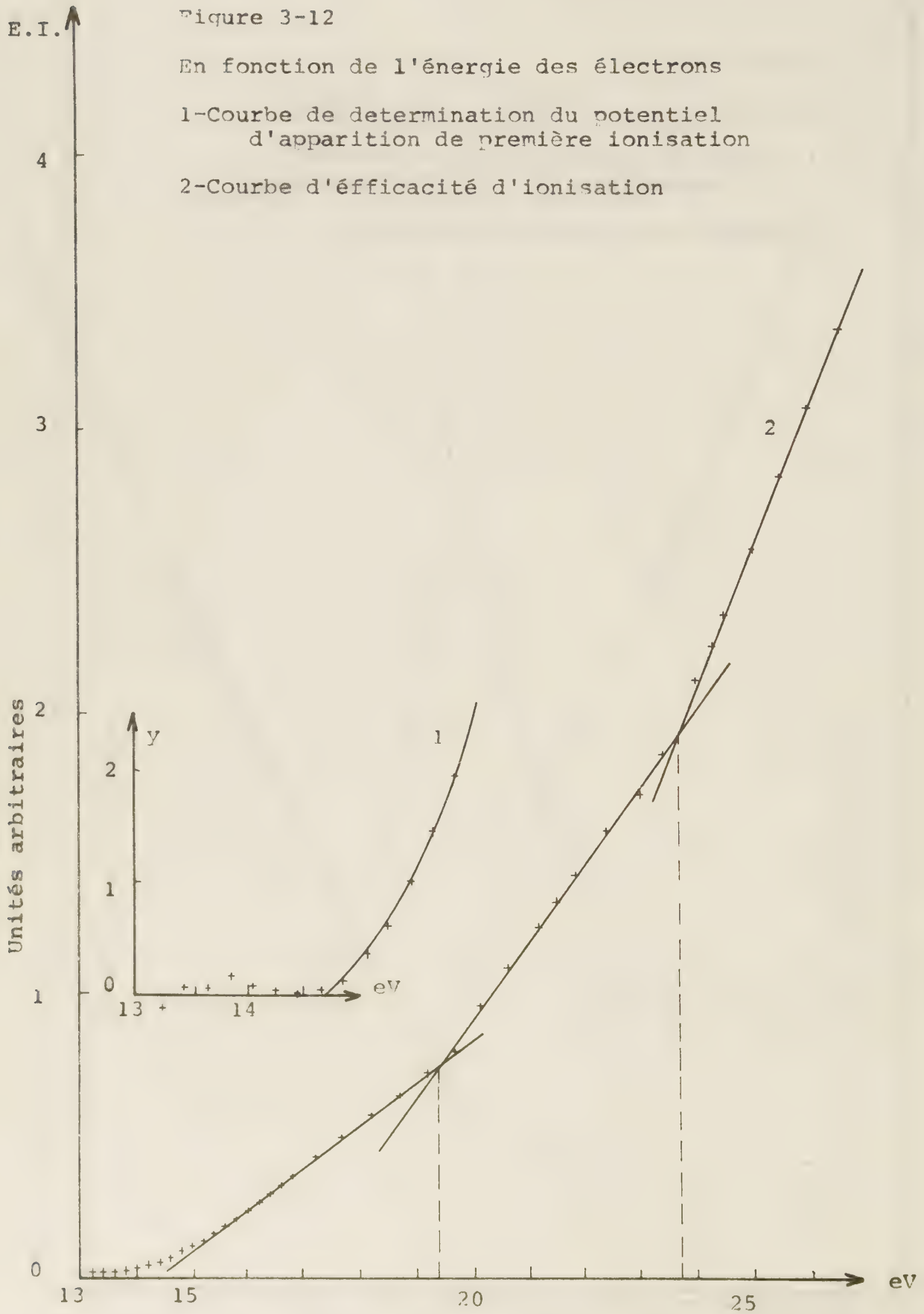
Si^+

Figure 3-12

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation



Ces différences correspondent bien à l'énergie de dissociation de la molécule d'hydrogène qui est de 4,5 eV.

Les résultats des P.A de l'ion Si^+ sont surprenants dans la mesure où ils sont d'une part, différents de ceux que l'on peut calculer théoriquement (respectivement 12,50 eV, 16,98 eV, 21,46 eV) et d'autre part, différents de ceux de SAAFELD et SVEC alors que pour les autres ionisations, nous sommes en bon accord avec eux.

3.2.6 - Potentiel d'apparition des ions de la Phosphine

Le phosphore n'a pas d'isotope.

1) Potentiels d'apparition d'ions.

Nous avons récapitulé dans le tableau suivant les valeurs en électron-volts que nous avons mesurées et celles de la littérature.

	WADA et KISER (Réf. 44)	FISCHLER et HALMAN (Réf. 45)	SAALFELD et SVEC (Réf. 32)	NEUERT et CLASEN (Réf. 31)	Notre Expérimentation
3-13)	10,2 ± 0,2	10,4 ± 0,3	10,3 ± 0,5	11,5 ± 0,5	10,45 ± 0,15
- H 3-14)	13,2 ± 0,2	14 ± 0,2	12,4 ± 0,2	13,9 ± 0,3	13,7 ± 0,15
- H2	13,3 ± 0,2	13,1 ± 0,1	12,4 ± 0,2	12 ± 0,1	13 ± 0,15
- 2H 3-15)	-	-	16,4 ± 0,4	14,2 ± 0,1	17,2 ± 0,3
H_2 + H	17,2 ± 0,2	16,0 ± 0,1	16,5 ± 0,2	16,7 ± 0,1	18,25 ± 0,15
2H 3-16)	-	-	20,8 ± 0,3	-	22,6 ± 0,3

Les différences des P. A. des deux types de réaction :

$$PH_3^+ \rightarrow PH^+ + H_2$$
$$\rightarrow PH^+ + 2H$$

et :

$$PH_3^+ \rightarrow P^+ + H2 + H$$
$$\rightarrow P^+ + 3H$$

.. /...

Phosphine

PH_3^+

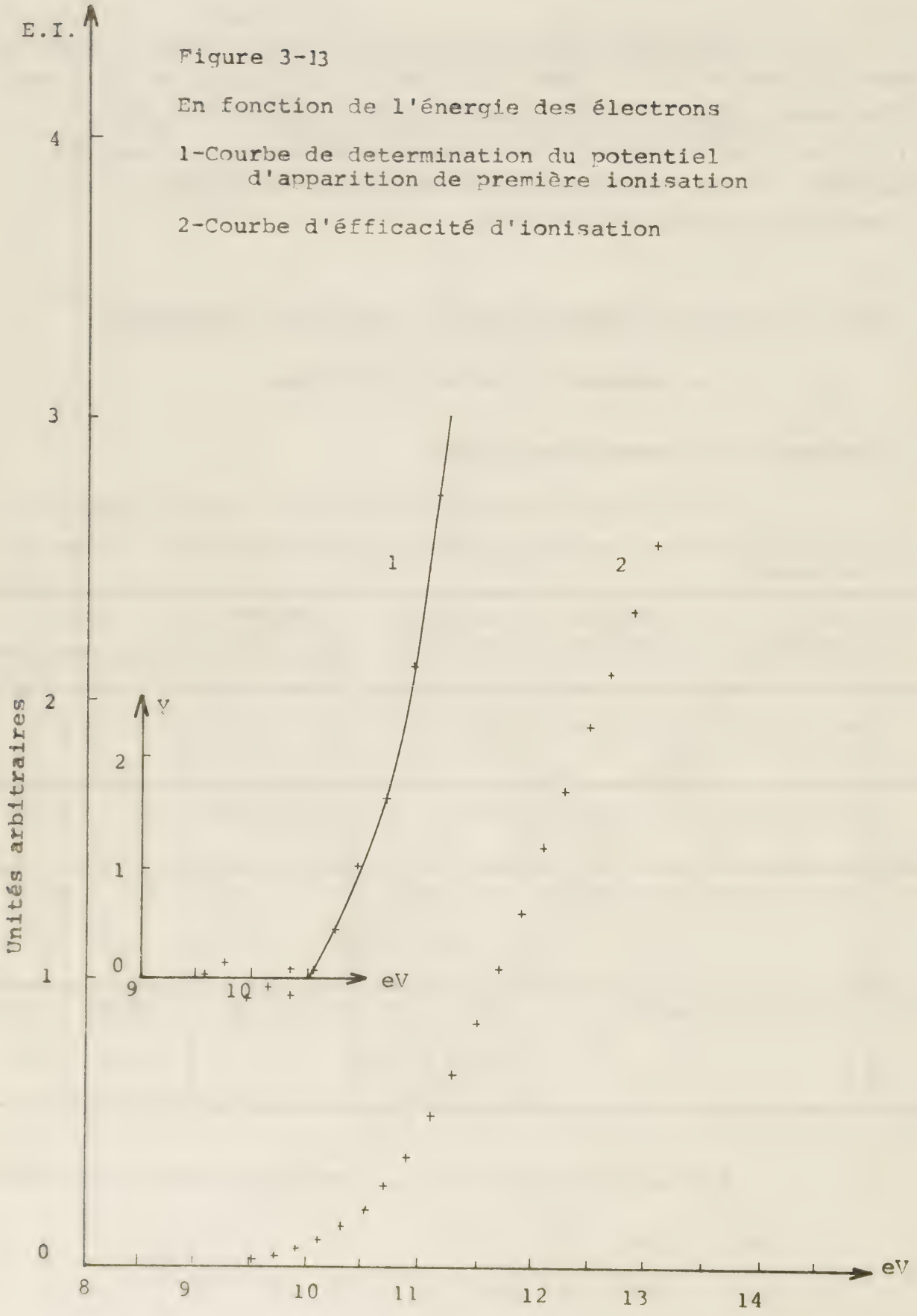


Figure 3-13

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

Phosphine

PH_2^+

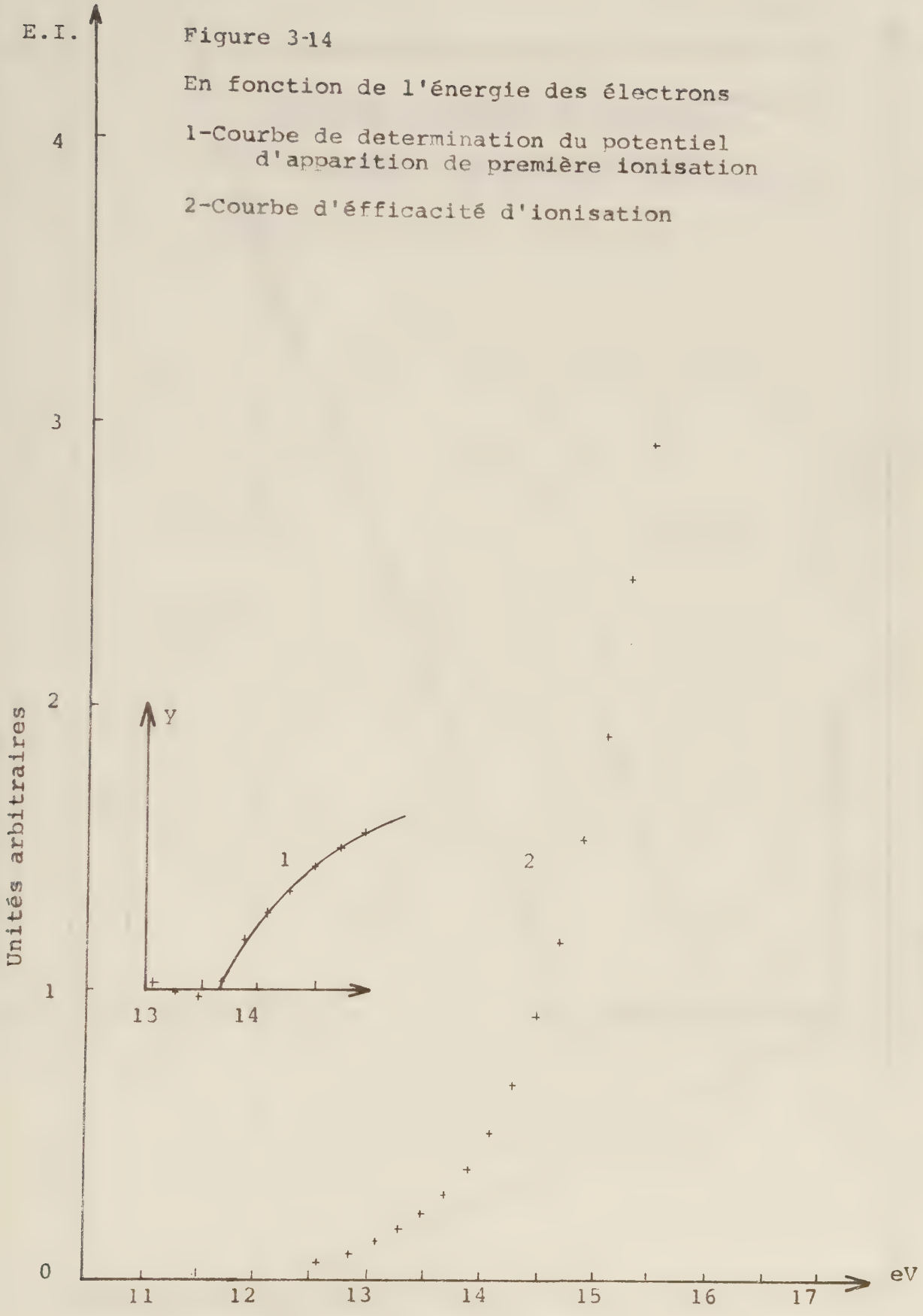


Figure 3-14

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

Phosphine

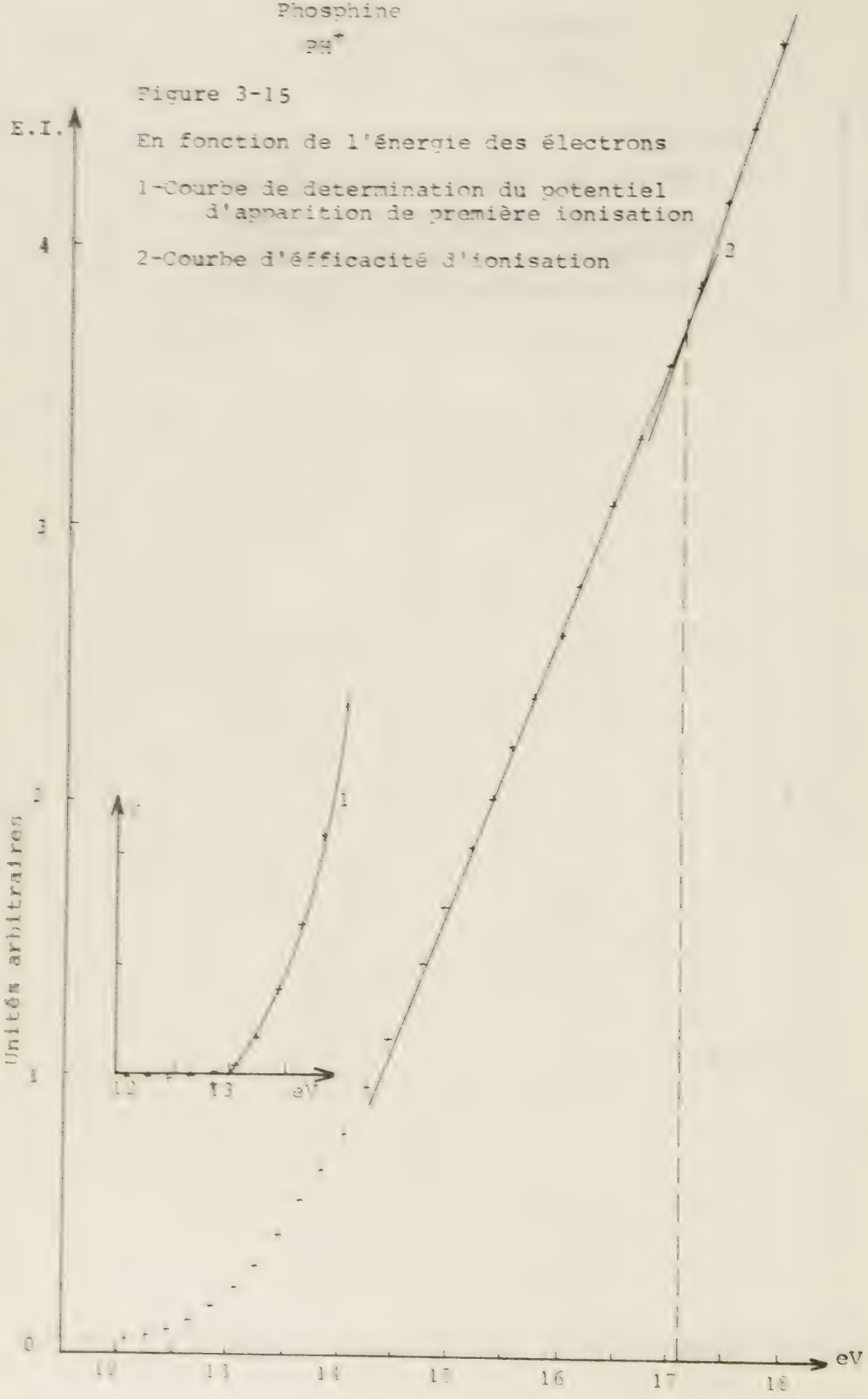
PH^+

Figure 3-15

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation



Phosphine

P^+

Figure 3-16

En fonction de l'énergie des électrons

1-Courbe de determination du potentiel d'apparition de première ionisation

2-Courbe d'éfficacité d'ionisation

sont respectivement de 4,2 ± 0,45 eV et 4,35 ± 0,45 eV, qui correspondent bien à l'énergie de dissociation de l'hydrogène.

Les P.A. obtenus pour l'ion P^+ sont nettement supérieurs à ceux que l'on peut calculer théoriquement (respectivement 16,25 et 20,60 eV). Il est d'ailleurs remarquable que les potentiels d'apparition mesurés pour les ions Si^+ et P^+ soient supérieurs de 2,1 eV ± 0,15 à ceux calculés, alors que pour les ions SiH_4^+ et PH_3^+, on obtient les valeurs théoriques à la fourchette d'erreur près.

3.3 - Détermination des sections efficaces d'ionisation

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, notre appareillage ne permet pas de mesurer l'énergie cinétique des ions fragments. Aussi, nous est-il impossible de déterminer le facteur de collection de tels ions.

Nous nous sommes donc limités aux ions parents des molécules.

3.3.1 - Mode opératoire

La méthode consiste à déterminer la section efficace de la molécule par comparaison avec celle de l'argon pour une énergie des électrons de 100 eV, la valeur de référence choisie étant celle de RAPP ENGLANDER et GOLDEN.

Soit à déterminer la section efficace d'un corps B en mélange avec de l'argon. Les concentrations molaires respectives de chaque gas sont C_B et C_A.

Le courant d'ions collectés pour l'argon est :

$$i_{100} = \phi e.l.F_{c_{A100}}.N.C_A.\sigma_{A100} \qquad 3\text{-}17$$

.../...

Celui du corps B est :

$$i_E = \phi e.l.Fc_{BE}.N.C_B.\sigma_{BE} \qquad 3\text{-}18$$

d'après la formule 4-1 du chapitre II.

- Fc_{BE} est le facteur de collection du corps B pour une énergie des électrons E et une intensité du faisceau électronique e et un potentiel de repousseur Vr. Il est calculé théoriquement.

- σ_{BE} est la section efficace d'ionisation recherchée du corps B pour une énergie d'ionisation E.

- Fc_{A100} et σ_{A100} ont respectivement la même signification et sont relatifs à l'argon.

La section efficace $_{BE}$ est égale à :

$$\sigma_{BE} = \frac{i_E}{C_B.Fc_{BE}} \cdot \frac{C_A.Fc_{A100}}{i_{100}} \cdot \sigma_{A100}$$

La précision obtenue pour σ_{BE} est égale à :

$$\frac{\Delta\sigma_{BE}}{\sigma_{BE}} = 2\frac{\Delta i_E}{i_E} + 2\frac{\Delta C_A}{C_A} + \frac{\Delta Fc_{A100}}{Fc_{A100}} + \frac{\Delta Fc_{BE}}{Fc_{BE}} + \frac{\Delta\sigma_{A100}}{\sigma_{A100}} + 2\frac{\Delta l}{l} + 2\frac{\Delta\phi e}{\phi e}$$

La reproductibilité sur i_E est de 1 %, la précision sur les concentrations est de 10^{-3} par pesée et 10^{-2} par la méthode manométrique, la précision sur Fc_{A100} et Fc_{BE} est de l'ordre de 5 %, les résultats de référence ont une précision admise de 10 %.

Dans ces conditions, nos résultats auront une précision de l'ordre de 20 à 25 %.

3.3.2 - Résultats expérimentaux

On trouvera dans les tableaux 3-1, 3-2 et 3-3,

.../...

les sections efficaces d'ionisation des ions H_2^+, CH_4^+ et PH_3^+ pour des énergies des électrons variant de l'énergie d'ionisation à 95 eV.

L'ion SiH_4^+ étant inexistant, compte tenu de la sensibilité de notre appareillage, nous n'avons pu en déterminer la section efficace.

.../...

TABLEAU 3-1

Section efficace d'ionisation de l'azote N_2^+

Energie des Electrons eV	Sections efficaces 10^{-18} cm2
95	19,8
90	19,7
85	19,6
80	19,3
75	19,1
70	18,8
65	18,4
60	17,9
55	17,2
50	16,4
45	15,6
40	14,3
38	13,8
36	12,9
34	12,0
32	11,0
30	9,8
28	8,4
26	6,9
25	6,1
24	5,4
23	4,7
22,5	4,3
22	4,0
21,5	3,7
21	3,46
20,5	3,156
20	2,822
19,5	2,44
19	2,107
18,5	1,81
18	1,46
17,5	1,06
17	0,79
16,5	0,47
16	0,27

TABLEAU 3-2

Sections efficaces d'ionisation du Méthane CH_4^+

Energie des Electrons eV	Sections efficaces 10^{-18} cm2
90,0	18,4
85,0	18,2
80,0	18,1
75,0	17,9
70,0	17,7
65,0	17,5
60,0	17,2
55,0	16,8
50,0	16,4
45,0	15,9
40,0	15,0
38,0	14,9
36,0	14,6
34,0	14,1
32,0	13,6
30,0	12,9
28,0	12,1
26,0	11,3
24,0	10,4
23,0	9,7
22,0	8,90
21,0	8,00
19,5	7,05
19,0	5,65
18,5	4,95
18,0	4,45
17,5	3,95
17,0	3,40
16,5	2,85
16,0	2,30
15,5	1,85
15,0	1,43
14,5	1,00
14,0	0,7
13,5	0,3

TABLEAU 3-3

Section efficace d'ionisation de la Phosphine PH_3^+

Energie des Electrons eV	Section efficace 10^{-18} cm2
95,0	18,6
90,0	18,7
85,0	18,7
80,0	18,6
75,0	18,7
70,0	18,7
65,0	18,6
60,0	18,5
55,0	18,2
50,0	18,0
45,0	17,8
40,0	17,6
35,0	17,2
30,0	16,8
25,0	16,2
20,0	14,9
17,0	12,6
16,0	10,9
15,0	9,12
14,5	8,23
14,0	7,27
13,5	6,30
13,0	5,33
12,5	4,36
12,0	3,38
11,5	2,42
11,0	1,57
10,5	0.83
10,0	0.36

CONCLUSION

Nous avons développé une méthode de calcul des caractéristiques d'un spectromètre de masse en fonction des paramètres de la source d'ions et de l'analyseur magnétique. Cette méthode consiste à déterminer :

- l'énergie exacte des électrons
- le facteur de collection d'ions du spectromètre en fonction des tensions d'accélération des ions et des électrons, du potentiel de repousseur, de l'intensité du faisceau électronique et du champ magnétique collimateur des électrons et analyseur des ions. Pour ce faire, nous avons calculé, en fonction de ces paramètres, le potentiel et le champ électrique en tout point de la source d'ions.

La détermination de l'énergie exacte des électrons ionisants dans la partie active de la source d'ions consiste à déterminer, par des méthodes iteratives , 'a modification de l'énergie initiale des électrons par les divers potentiels et charge d'espace. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, l'influence considérable des paramètres de source sur l'énergie réelle des électrons.

Nous avons vérifié l'exactitude de nos calculs en expérimentant sur les gaz rares, dont les potentiels d'apparition d'ions sont bien connus, La méthode a consisté à mesurer les potentiels d'apparition en fonction des divers paramètres de source, à les corriger par notre calcul et à les comparer avec les résultats de la littérature. Nous avons ainsi pu mettre en évidence qu'à l'imprécision de nos mesures brutes, le calcul ajoute une erreur inférieure à 0,05 eV, (les corrections pouvant atteindre plusieurs électrons volts).

Par ailleurs, les mesures des potentiels d'apparition d'ions de l'azote, du méthane, du silane et de la phosphine sont généralement en bon accord avec ceux de la littérature.

Cette méthode de détermination de l'énergie réelle des électrons ne nécessite pas l'utilisation d'un gaz de référence pour mesurer les potentiels d'apparition d'ions contrairement aux méthodes de HONIG, WARREN et SMITH.

.../...

Le facteur de collection d'ions est calculé à partir de la détermination de la trajectoire des ions (formés dans le faisceau électronique) dans la source d'ions et l'analyseur magnétique.

Comme dans le cas de la détermination de l'énergie des électrons, le calcul a montré une forte influence des paramètres de source sur ce facteur. La connaissance de la variation du facteur de collection en fonction de l'énergie des électrons est particulièrement importante puisqu'elle influe directement sur la mesure absolue des sections efficaces d'ionisation. Le calcul montre qu'une diminution de l'énergie des électrons entraîne une augmentation de la vitesse transverse des ions, imputable à l'augmentation du champ électrique engendré par la charge d'espace électronique. Cette augmentation de la vitesse transverse des ions amène une diminution notable du facteur de collection qui atteint par exemple, 20 % dans le cas de l'Argon lorsque l'énergie électronique varie de 100 eV à 20 eV.

L'amplitude de cette variation ne peut être connue que par le calcul.

Nous avons vérifié le calcul du facteur de collection du spectromètre de masse dans le cas des ions formés sans excès d'énergie cinétique en utilisant un mélange étalon de gaz rare. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que l'erreur du calcul du facteur de collection d'ions se trouve dans l'intervalle d'erreur de la détermination expérimentale de ce facteur, compte tenu de la précision des mesures des sections efficaces d'ionisation par impact électronique des gaz rares (estimée à 10 %).

Dans le cas des ions fragments, le calcul a mis en évidence une extrême sensibilité du facteur de collection d'ions à la vitesse initiale des ions au moment de leur formation. Aussi, la mesure de la section efficace d'un ion fragment en fonction de l'énergie des électrons nécessite-t-elle la mesure préalable de la section efficace d'ionisation du fragment en fonction de sa propre énergie cinétique pour chaque valeur de l'énergie des électrons.

Du fait de l'influence prépondérante de la vitesse initiale des ions au moment de leur formation sur le facteur de collection d'ions et devant l'impossibilité de déterminer la courbe d'efficacité d'ionisation en fonction de l'énergie cinétique des ions au moment de leur formation, nous avons mesuré les sections efficaces d'ionisation absolues des ions CH_4^+, N_2^+, et PH_3^+ en fonction de l'énergie des électrons. Les valeurs obtenues pour le méthane et l'azote sont sensiblement plus faibles que celles de la littérature. Ceci s'explique par le fait que les fragments ayant une énergie cinétique non négligeable, leur facteur de collection est plus faible que celui des ions formés sans énergie cinétique. Or, dans les méthodes classiques, on suppose que le facteur de collection est constant, ce qui permet de normer la hauteur des pics fragments sur une mesure globale d'énergie d'ionisation. Cette méthode minimise la section efficace d'ionisation des ions formés avec énergie cinétique par rapport à ceux formés sans énergie.

La méthode de calcul que nous avons mise au point pour déterminer l'énergie des électrons et le facteur de collection d'ions d'un spectromètre de masse devrait permettre la mesure des potentiels d'apparition d'ions et des sections efficaces d'ionisation de molécule mono et polyatomique. Cette méthode est applicable à tout spectromètre de masse modifié en vue de mesurer l'efficacité d'ionisation en fonction de l'énergie cinétique des ions.

Il est alors possible de déterminer directement les sections efficaces absolues d'ionisation sans passer par l'intermédiaire d'une mesure d'ionisation globale, et sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un calage des résultats sur un gaz de référence.

BIBLIOGRAPHIE

1 - H.D. SMITH Proc. Roy Soc, A 102 288 (1922)

2 - J.W. WARREN Nature, 165, 810, 1950

3 - J.W. WARREN, C.A. Mc DOWELL Proc Faraday Soc 10,52 (1951)

4 - R.E. HONIG, J. Chem. Soc, 16, 105 (1948)

5 - F.P. LOSSING, A.W. TICKNER, WA BRYCE
J. Chem. Phys. 19, 1254 (1951)

6 - J.D MORRISON, J. Chem. Phys. 19, 1305 (1951)

7 - J.D MORRISON, A.J.D. NICHOLSON J. Chem. Phys. 20-102 (1952)
J. Chem. Phys. 31,1390 (1959)

8 - A.J.C NICHOLSON, J. Chem. Phys. 29,1312 (1958)

9 - R.E. FOX "Advances in Spectrometry" J. WALDRON
Edt. Pergamon Press New York (1959)

10 - G. DAVIET - Thèse de Spécialité Strasbourg (1969)

11 - J.R PIERCE - Theory and Design of Electrons Beams
Bell Laboratoires Series.

12 - L. BRILLOIN - Phys. Rec. 67,260 (1945)

13 - A.V. HAEFF - Proc. I R E 27,586 (1939)

14 - L.P SMITH, P.L. HARTMAN Jour. App. Phys. 11,220 (1940)

15 - N. WAX, Jour App. Phys. 20,242 (1949)

16 - E. DURAND, Electrostatique (I, II, III) Masson 1964

17 - J. FAVARD - Cours d'analyse de l'Ecole Polytechnique 1963

18 - CHURCHILL - Complex Variables and Application 1960
Mc GRAW HILL Book Compagny

19 - KANTOROVITCH et KRYLOV - Approximate Methods of
Higher Analysis - 1964 P.Noordoff, LdT,Gromingan.

20 - D.RAPP, P. ENGLANDER - GOLDEN J. Chem. Phys. 43,1464, 1965

21 - P. LABORIE, J.M. ROCARD, J.A. REES - Sections efficaces
electroniques,Coefficients macroscopiques.
1 Hydrogene et gaz rares DUNOD 1968.

22 - MELTON, C.E., HAMILL,W.H., J. Chem. Phys. 41,1469 (1964)
23 - TSUDA,S., HAMILL, W.H., J.Chem. Phys. 41,2713 (1964)
24 - FROST, DC, et Mc DOWELL C.A, Pro. Roy. Soc A 241,194 (1957
25 - Mc.DOWELL C.A. et WARREN J.W. Disc. Faraday Soc. 53 (1951)
26 - COLLIN, JE, Colloq. Spectros. Intern. (9th dyons 1961)
3,596 (1962)
27 - SMITH, L.G., Phys. Rev. 51,263 (1937)
28 - KOFFEL, M.B. et LAD, R.A. J Chem. Phys. 16 420 (1948)
29 - GEERK, J.A., et NEUERT, H.J,Chem. Phys. 17,44 (1949)
30 - J.PERESSE Méth. Phys. Aval. 1 - 2 (1967) 2 - 133 (1966)
31 - NEUERT.L.A. et CLASEN
Z Naturforschg 7A, 410 (1952)
32 - SAALFELD F.E et SUEC, H.J.
Inerg. Chem. 1,46 (1962)
Inerg. Chem. 3,1442 (1964)
33 - D.FROST "Uncertified Mass Spectra" ASTN Comittee
E-14 on Mass Spectrometry
34 - DURUP,J et HEITZ F, J.Chim. Phys. 61,470, 1964.
35 - APPELL, J., DURUP,J., HEITZ, F. Adv. Mass. Spectro
3,457, 1964.
36 - LOZIER W.W. Phys. Rev. 36,1285 (1930)
36 - TATE.JT et LOZIER W.W. Phys. Rev. 39 254 1932
37 - LOZIER W.W Phys. Rev. 44 575 1933
Phys. Rev. 45 840 1935
Phys. Rev. 46 268 1934
38 - HANSON. L., Phys. Rev. 51 86 1937
40 - BUCHDAHL, R, Phys Rev. 57, 1071 A 1940
41 - KANEKO Y, J.Phys. Soc Japan 16,1587 (1960)
42 - AL.JOBOURY J.Chem. Soc. 616 (1965)
44 - WADA, Y et KISER,R. W.,Inorg. Chem. 3. 173 (1964)
45 - FISCHLER, J et HALMAM,M.J, chem. Soc. 31 (1964)

Ouvrages d'intérêt général hors numération.

Ionization potentiels, Apparence Potentiels, and Heats of formation of gaseous Positive Ions
FRANKLIN, J.L, DILLARD, J.G., ROSENSTOCK H.M., HERRONJ.T, DRAXL.K. N S R D S - N B S 26 (1969)

Atomic Energy Levels.
MOORE C.E, N B S 467, Volume 1,2,3 - 1949
Molecular spectra and Molecular Structure - I Spectra of diatomic Molecules (1950)
III Electronic spectra and electronic structure of Polyatomic structure (1966)
G. HERZBERG Van Nostrand Reinhald Compagny.

A N N E X E

M A T H E M A T I Q U E

-:-:-:-:-:-

RAPPEL SUR LES TRANSFORMATIONS CONFORMES

(Réf. 17 - 18 - 19)

1 - DEFINITIONS

Soit C l'ensemble des complexes $z = x+iy$ et $\zeta = \xi+i\varkappa$ deux points de cet ensemble.

Domaine :

Un sous-ensemble D de C est appelé "domaine" s'il est ouvert et connexe, c'est-à-dire :

$\forall z \in D$, $\exists$ un disque de centre $z \in D$

$\forall z_1 \in D$ et $\forall z_2 \in D$, $\exists$ un chemin d'extrémités z_1 et z_2 contenu dans D.

Dans ce qui suit, seuls les domaines limités par un nombre fini de courbes seront considérés.

La frontière de D peut comprendre des coupures c'est-à-dire comporter des points intérieurs au domaine de part et d'autre de celles-ci.

Les domaines ainsi définis sont appelés domaines riemaniens ou surfaces de Riemann.

2 - TRANSFORMATION CONFORME

Une fonction f définie dans D, domaine du plan complexe C est dite analytique si, et seulement si elle est dérivable en tout point de D. Une surface de Riemann, ou domaine "sur C" peut être considérée comme un domaine du plan complexe, et on peut parler de fonction analytique sur cette surface.

Une transformation $f : D \longrightarrow \Delta$ est dite conforme si elle bijective et analytique.

.../...

2.1 - Propriétés de la transformation conforme :

2.1.1 - Conservation des angles

Une fonction bijective et analytique $\omega = f(z)$ faisant correspondre à D, domaine du plan (z), un domaine Δ du plan (ω), c'est-à-dire à un ouvert du plan (ω), est dite conforme lorsque deux courbes du domaine D se coupant en z_o sous un angle θ ont pour images deux courbes du domaine Δ se coupant en $\omega_o = f(z)$ sous le même angle.

Supposons $\omega = f(z)$ analytique dans D, $z_o \in D$, C_1 et C_2 deux courbes telles que $C_1 \cap C_2 = z_o$, α_1 et α_2 désignent les angles des tangentes en z_o à C_1 et C_2 avec l'axe des réels.

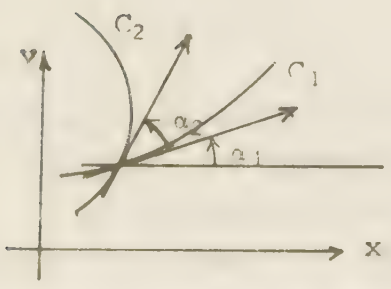
Il s'agit d'étudier l'image de cette figure par la transformation $\omega = f(z)$.

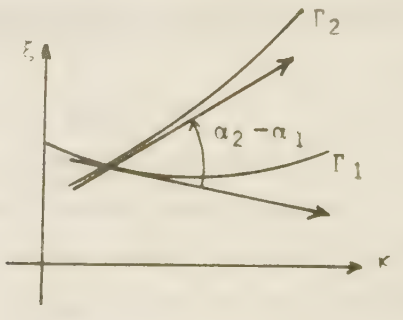
Soient z_1 et z_2 deux points de C_1 et C_2, proches de z_o, tels que

$$z_1 - z_o = r \exp(i\theta_1)$$

$$z_2 - z_o = r \exp(i\theta_2)$$

Lorsque r tend vers 0, θ_1 tend vers la limite α_1, θ_2 vers α_2





La transformation $\omega = f(z)$ fait correspondre à zo un point ωo, à z1 et z2 deux points ω_1 et ω_2 qui décrivent les courbes Γ_1 et Γ_2, images de C_1 et C_2, lorsque z1 et z2 décrivent C_1 et C_2.

.../...

Posons :

$$\omega_1 - \omega_0 = \rho_1 \cdot \exp(i\phi_1)$$

$$\omega_2 - \omega_0 = \rho_2 \cdot \exp(i\phi_2)$$

puisque f (z) est analytique :

$$\lim_{z_1 \to z_0} \frac{\omega_1 - \omega_0}{z_1 - z_0} = f'(z_0)$$

$$= R \cdot \exp(i\lambda)$$

$$= \lim \frac{\rho_1 \cdot \exp(i\phi_1)}{r \cdot \exp(i\theta_1)}$$

donc lim $(\phi_1 - \theta_1) = \lambda$

ou lim $\phi_1 = \alpha_1 + \lambda$

La courbre Γ_1 a donc une tangente définie en ω_0 , faisant avec l'axe des réels l'angle $\alpha_1 + \lambda$

De même, Γ_0 a une tangente définie en ω_0, faisant avec l'angle des réels l'angle $\alpha_2 + \lambda$. Ainsi les courbes Γ_1 et Γ_2 se coupent sous le même angle que C_1 et C_2. De plus, les deux angles sont de même sens.

La fonction analytique $\omega = f(z)$, telle que $f'(z_o)$ est non nulle, détermine donc une transformation conforme.

A toute figure infinitésimale dans un plan correspond une figure semblable dans l'autre plan. Une figure se déduit de l'autre par une relation d'angle $\lambda = \arg (f'(z_o)$ et une homothétie de rapport :

$$\lim \frac{\rho_1}{r} = R$$

$$= |f'(z_0)|$$

La relation autour d'un point et le rapport d'homothétie sont les mêmes dans toutes les directions autour d'un point, mais varient d'un point à un autre.

.../...

2.1.2 - Points critiques

Si en certains points du domaine de définition de f (z), la dérivée de la transformation s'annule, la transformation n'est pas conforme en ces points : ce sont des points critiques.

En effet, supposons que f(z) ait un zéro d'ordre n au point z_o.

Au voisinage de ce point, la transformation peut s'écrire :

$$\omega = f(z)$$
$$= f(z_o) + a(z-z_o)^{n+1} + \text{-----}$$

ainsi au point z_1 :

$$\omega_1-\omega_0 = a(z-z_o)^{n+1} + \text{-----}$$

Si λ représente l'argument de a :

$$\rho_1 \exp(i\psi_1) = |a| \cdot r^{n+1} \exp(i(\lambda+(n+1)\theta_1))$$

donc $\lim \psi_1 = \lim (\lambda+(n+1)\theta_1)$

$$= \lambda + (n+1)a_1$$

de meme au point z_2, voisin de z_o :

$$\lim \psi_2 = \lambda+(n+1)a_2$$

Les courbes Γ_1 et Γ_2 ont donc encore des tangentes définies, mais l'angle des deux tangentes est :

$$\lim (\psi_2-\psi_1) = (n+1)(a_2-a_1)$$

2.1.3 - Produit de transformations

Soient D_o , D_1, ---- Dn des domaines du plan complexe et f_k des fonctions telles que $D_{k-1} \to D_k$, k=1,....n, des transformations conformes.

.../...

La transformation

$$g = f_n \circ f_{n-1} \text{-----} \circ f_1$$

$$g(z) = f_n(f_{n-1}\text{------}(f_2(f_1(z))\text{-----}))$$

est une transformation conforme de $D_o \longrightarrow D_n$.

2.2 - Transformation conforme et équation de LAPLACE

Un grand nombre de problèmes physiques se ramènent à la résolution de l'équation de LAPLACE :

$$\Delta_{xy}u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

La résolution du problème est fonction du domaine de définition et des conditions à remplir sur la frontière du domaine.

Pour des domaines géométriquement simples, tels que cercles, carrés, anneaux ..., le problème même avec des conditions sur la frontière relativement complexes, est souvent facile à résoudre.

Il est donc souhaitable de transformer un domaine en un domaine plus simple sans que l'équation à résoudre soit modifiée.

Dans les problèmes à deux dimensions, si la transformation utilisée est conforme, l'équation de LAPLACE dans le plan (z, y) correspond à l'équation de LAPLACE dans le plan (ξ, κ).

En effet, soient : $\omega = f(z)$ une fonction holomorphe de z.

D, un domaine du plan z dans lequel $f'(z) \neq 0$.

Δ le domaine image de D dans la transformation.

.../...

$\omega = f(z)$ l'équation $\Delta_{xy} u = 0$ s'écrit en fonction de ξ , κ :

$$\Delta_{xy}u = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\left[\left[\frac{\partial \xi}{\partial x}\right]^2 + \left[\frac{\partial \xi}{\partial y}\right]^2\right] + 2\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \kappa}\left[\frac{\partial \xi}{\partial x}\cdot\frac{\partial \kappa}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y}\cdot\frac{\partial \kappa}{\partial y}\right]$$

$$+ \frac{\partial^2 u}{\partial \kappa^2}\left[\left[\frac{\partial \kappa}{\partial x}\right]^2 + \left[\frac{\partial \kappa}{\partial y}\right]^2\right] + \frac{\partial u}{\partial \xi}\Delta_{xy}\xi + \frac{\partial u}{\partial \kappa}\Delta_{xy}\kappa$$

$$= 0$$

Puisque la transformation $\omega = f(z)$ est analytique, les fonctions vérifient les conditions de CAUCHY-RIEMANN et sont harmoniques, c'est-à-dire qu'elles vérifient :

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \kappa}{\partial y} \qquad \frac{\partial \xi}{\partial y} = -\frac{\partial \kappa}{\partial x}$$

$$\Delta_{xy}\xi = 0 \qquad \Delta_{xy}\kappa = 0$$

L'expression de $\Delta_{xy} u$ se réduit donc à :

$$\Delta_{xy}u = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \kappa^2}\right]\left[\left[\frac{\partial \xi}{\partial x}\right]^2 + \left[\frac{\partial \kappa}{\partial y}\right]^2\right] = 0$$

Or

$$|f'(z)|^2 = \left[\frac{\partial \xi}{\partial x}\right]^2 + \left[\frac{\partial \kappa}{\partial y}\right]^2$$

Donc, si dans le domaine D, $f'(z)$ est non nulle $\forall z \in D$, la fonction u qui vérifie l'équation de LAPLACE dans le domaine D du plan z, vérifie aussi l'équation de LAPLACE dans le domaine image de D par la transformation $f(z)$.

2.3 - Existence

2.3.1 - Transformation bilinéaire

La transformation particulière :

$$\omega = \frac{\alpha z + \beta}{\gamma z + \delta}$$

.../...

où α, β, δ, γ sont des constantes complexes telles que $\alpha\delta - \beta\gamma$ est non nul et γ non nul, est appelée transformation bilinéaire.

C'est un exemple type de transformation conforme. Elle peut se decomposer en trois transformations élémentaires :

$$z = \gamma z + \delta$$

$$z = \frac{\beta\gamma - \alpha\delta}{z_1 \gamma}$$

$$\omega = \frac{\alpha}{\gamma} + z_2$$

Ces trois transformations sont une homothétie, une inversion et une translation, respectivement.

Dans ce type de transformation, un cercle est donc transformé en cercle (en considérant une droite comme un cercle de rayon infini), ce qui justifie le nom de transformation homographique qui lui est souvent donné.

2.3.2 - Transformation de SCHWARZ - CHRISTOFFEL

Cette méthode est utilisable pour la transformation conforme de domaines polygonaux.

2.3.2.1 - Etablissement de l'équation pour la transformation d'un polygône en demi-plan

Soit un domaine polygonal D dans le plan z de sommets P_1, --- P_n et d'angles aux sommets :

$$\pi \cdot \alpha_1, \pi \cdot \alpha_2, \text{----} \pi \cdot \alpha_n$$

avec :

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \text{-----} \alpha_n = n-2$$

Le polygone n'est pas nécessairement convexe et il peut même comporter des coupures, si bien que :

$$0 < \alpha_k < 2$$

.../...

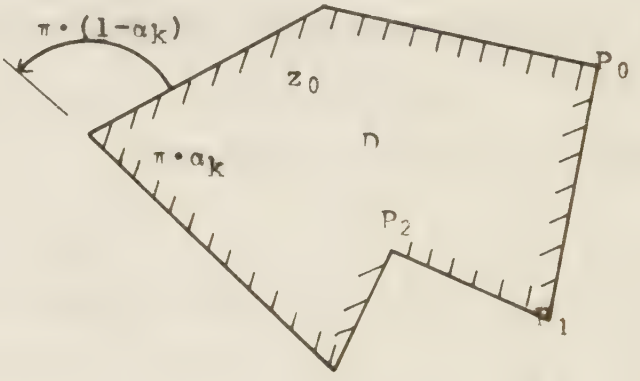
Il s'agit de transformer le polygone D en le demi-plan supérieur Im (ω). On choisit certains points $a_1 < a_2 \text{------} < a_n$ sur l'axe des réels du plan ω, qui seront les images des sommets du polygône.

Les a_k sont des inconnues à déterminer. On considère l'intégrale :

$$z = C \cdot \int_{\omega_0}^{\omega} (\omega - a_1)^{\alpha_1 - 1} \cdot (\omega - a_2)^{\alpha_2 - 2} \cdot \text{------} (\omega - a_n)^{\alpha n - 1} \cdot d\omega + z_0$$

où Im (ω) et Im (ω_o) sont dans le demi plan supérieur z_0 est le point correspondant à ω_0 dans la transformation et le chemin d'intégration est un arc de courbe différentiable par morceaux, qui relie ω et ω_0, situé entièrement dans le demi-plan supérieur, C étant une constante.

plan ω



plan z

On choisit pour la fonction $(\omega - a_k)^{\alpha_k - 1}$ la détermination telle que sa valeur soit positive pour $\omega - a_k$ positif.

Cette intégrale représente une fonction $f(\omega)$ analytique dans le demi-plan Im (ω) supérieur, axe des abscisses compris, car tous les exposants sont plus grands que -1.

.../...

On montre que :

La fonction analytique ainsi définie transforme le demi-plan Im (ω) $>$ 0 en un polygône de mêmes angles que le polygône donné, mais pas nécessairement de côtés égaux ou proportionnels.

En effet, lorsque ω décrit la frontière du demi-plan supérieur, z parcourt la courbe correspondante dans le plan z. L'argument de dz donne la direction de la tangente lorsque $\omega \neq a_k$, k = 1,2 ---, n.

Sur l'axe des réels arg (d ω) = 0, donc l'argument de la dérivée :

$$\frac{dz}{d\omega} = C\cdot(\omega-a_1)^{\alpha_1-1}\cdot\cdots\cdot(\omega-a_n)^{\alpha_n-1}$$

est égal à l'angle de l'axe des réels avec la tangente dans le plan z.

Pour une valeur de ω telle que :

$$a_{k-1} < \omega < a_k \quad , \quad k = 1,2,---,n$$

on a :

$$\arg\frac{dz}{d\omega} = \arg C + \sum_{k=1}^{n} (\alpha_k-1)\ \arg(\omega-a_k)$$

$$= \arg C + \pi\cdot\sum_{k=1}^{n} (\alpha_k-1)$$

$$= \text{Cte}$$

Le segment $a_{k-1} < \omega < a_k$ est donc transformé en un segment de droite pour tout k = 1,2 ----n

Pour k = n, l'angle est :

$$\arg\frac{dz}{d} = \arg C + \sum_{k=1}^{n} (\ _k-1)$$

$$= \arg C$$

le même que pour la demi-droite $a_n < \omega < \infty$

.../...

D'autre part, si on choisit comme chemin d'intégration k le demi-cercle $|\omega| = R$,

$$z(R) - z(-R) = C \cdot \int_k (\omega-a_1)^{\alpha_1-1} \cdot \cdots \cdot (\omega-a_n)^{\alpha_n-1} \, d\omega$$

Cette différence tend vers 0 lorsque R devient infini.

Donc le demi-plan est transformé en une figure de contour polygonal fermé. L'angle de ce polygône au sommet P_k est déterminé par :

$$\arg\left(\frac{dz}{d\omega}\right)_{P_kP_{k-1}} - \arg\left(\frac{dz}{d\omega}\right)_{P_{k-1}P_k} = -\pi \cdot (\alpha_k - 1)$$

ce qui correspond à l'angle $\pi \cdot \alpha_k$ en P_k,

Il se pose la question de déterminer les constantes a_k, k = 1,--- n pour obtenir des longueurs correctes pour les côtés du polygône.

Pour cela, on transforme le demi-plan supérieur du plan ω en lui-même de façon à rejeter le point a, à l'infini

La transformation utilisée est :

$$\omega_1 = \frac{1}{\omega - a_n} \quad \rightarrow \quad \omega = a_n + \frac{1}{\omega_1} \quad \rightarrow \quad d\omega = -\frac{1}{\omega_1^2} \, d\omega_1$$

z est alors donné par l'intégrale :

$$z = C \cdot \int_{\omega_{1,0}}^{\omega_1} (\omega_1-b_1)^{\alpha_1-1} \cdot \cdots \cdot (\omega_1-b_{n-1})^{\alpha_n-1} \, d\omega_1 + z_0$$

c'est une intégrale du même type que précédemment mais la relation $\sum (\alpha_k - 1) = -2$ n'est plus vraie. En posant $b_0 = -\infty$, $b_n = +\infty$ les n segments

.../...

$b_{k-1} < \omega < b_k$, $k = 1,2, \ldots n$ correspondent aux n côtés $P_{k-1}\ P_k$ du polygône avec $P_0 = P_n$

Les longueurs P_n des côtés $P_{k-1}\ P_k$ sont égales à :

$$P_k = |C'| \cdot \int_{b_{k-1}}^{b_k} |\omega_1 - b_1|^{\alpha_1 - 1} \cdot \cdots \cdot |\omega_1 - b_{n-1}|^{\alpha_{n-1} - 1} \cdot d\omega_1$$

En écrivant cette équation pour les n côtés du polygône, on obtient un système de n équations permettant de déterminer la constante $|C'|$ et les n-1 coefficients b_k.

La résolution de ce système est dite problème des paramètres, qui est le problème réel qui se pose dans cette méthode.

2.3.2.2 - Problème des paramètres

Par une transformation du plan ω sur lui-même qui transforme deux quelconques des points b_k en 0 et 1, le nombre de paramètres est réduit à n-3.

Pour n = 3, il n'y a donc pas de problème de paramètres.

Dans le cas n = 4, il y a un paramètre et le problème peut être résolu par des fonctions hypergéométriques.

Pour $n > 4$, le problème est plus compliqué. Les équations du système ne sont pas linéaires.

La méthode itérative de NEWTON pour plusieurs variables peut être utilisée lorsqu'on connait une solution approchée.

Quand le polygône a un ou plusieurs points à l'infini, on simplifie les formules en lui faisant correspondre le demi-cercle à l'infini du plan transformé.

.../...

Si le polygône présente un axe de symétrie, on obtiendra une formule de transformation plus simple en faisant correspondre le point du plan $a = 0$ à un point sur l'axe de symétrie et en conservant l'axe de symétrie.

Sommet d'angle nul

Quand $a = 0$ le sommet est rejeté à l'infini et l'on a deux droites parallèles.

Soit Dp la distance entre ces deux droites. Dans le plan et tout près ζ du point ζ_p qui correspond à z_p on peut faire

$$(t-\xi_i) = (\xi_i-\xi_p)$$

pour tous les indices i exceptés pour i = p.

En coordonnées polaires on a :

$$t-\xi_p = \rho \cdot \exp(i\psi)$$

et le long d'une circonférence infiniment petite de centre ρ_p on voit que $dt = i\rho \cdot \exp(i\psi) \cdot d\psi$ Comme $a_p = 0$ l'intégrale 1 pris le long de cette circonférence s'écrit :

$$z = C \cdot \prod_{i \neq p} (\xi_p-\xi_i)^{\frac{a_i}{\pi}-1} \int_0^{\psi} \rho \exp(i\psi)^{-1} \cdot \rho \exp(i\psi) \cdot d\psi + z_0$$

$$z = C \cdot \prod_{i \neq p} (\xi_p-\xi_i)^{\frac{a_i}{\pi}-1} + B$$

L'argument de z reste constant et comme la demi-circonférence "débute" perpendiculairement à l'axe réel, le point z décrit une droite perpendiculaire aux deux droites parallèles.

Quand on passe de $z^{(-)}$ à $z^{(+)}$ l'angle ψ varie de π à 0

d'où

$$z_p^{(+)} - z_p^{(-)} = -i \cdot \pi \cdot A \cdot \prod_{i \neq p} (\xi_p-\xi_i) \exp(\frac{a_i}{\pi} - 1)$$

La distance Dp cherché est le module de cette quantité.